



Rita Sofia Lázaro Bicho

Licenciatura em Ciências de Engenharia Biomédica

Desenvolvimento de estruturas porosas tridimensionais por Moldação por Congelamento (*Freeze-Casting*)

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Biomédica

Orientador: Professor Doutor Alexandre Velhinho

Co-Orientador: Professor Doutor João Paulo Borges

Júri:

Presidente: Doutora Maria Adelaide de Almeida Pedro de Jesus, Professora Catedrática da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa;

Arguente: Doutor Jorge Alexandre Monteiro Carvalho Silva, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Vogal(ais): Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, co-orientador;

Doutor Alexandre José da Costa Velhinho, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, orientador.



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Maior 2012

Desenvolvimento de estruturas porosas tridimensionais por Moldação por Congelamento (*Freeze-Casting*)

©2012 - Todos os direitos reservados. Rita Sofia Lázaro Bicho.

Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedico este meu trabalho à minha mãe e aos meus avós, Ester e Aurélio, por me terem proporcionado esta ótima experiência.

Agradecimentos

Começo por agradecer aos meus orientadores, Prof. Alexandre Velhinho e Prof. João Paulo Borges, por me proporcionarem um trabalho tão desafiante, pelo seu apoio sempre que solicitei de vosso auxílio e pela transmissão de tanto optimismo ao longo deste projecto.

A todo o grupo de polímeros do Lab. 107 por tanto companheirismo, transmissão de conhecimento e bons momentos de convívio durante a hora do chá, um enorme obrigada, foi um prazer trabalhar ao vosso lado.

À Rita e à Susana, companheiras de curso que durante esta estadia no laboratório se revelaram umas grandes amigas e companheiras nos momentos altos e baixos com que nos deparamos na área da investigação.

Este percurso académico não poderia ter sido tão marcante, no bom sentido, sem a amizade de tantos e grandes biocolegas.

Por último, um grande obrigada à minha mãe por toda a dedicação e sacrifícios por que passou para que hoje eu termine esta etapa da minha vida. À minha irmã Joana, que apesar de tanto ralar comigo, sempre torceu por mim, um beijo.

Resumo

A engenharia de tecidos é actualmente um ramo do conhecimento em crescimento e a busca por novos materiais que estimulem a regeneração de tecidos é um dos grandes enfoques desta área. O presente trabalho procurou explorar a técnica de moldação por congelamento para a produção de *scaffolds* para regeneração óssea, cuja microestrutura permita mimetizar os gradientes de densidade existentes nos ossos longos.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação tem dois objectivos principais; primeiramente foi desenvolvido e caracterizado o protótipo para a nova abordagem da técnica de moldação por congelamento (*freeze-casting*), seguindo-se a produção de espumas cerâmicas com micro-esferas ocas.

No protótipo desenvolvido cria-se um gradiente térmico durante a fase de arrefecimento, o qual, ao contrapor-se à migração das micro-esferas ocas dispersas numa solução, vai ser responsável pelos gradientes de densidade na espuma final. A amplitude de temperaturas depende dos solventes utilizados para a produção das espumas. Estudou-se ainda a influência de micro-esferas com diferentes densidades e diâmetros no processo, variação de fluxo de injeção de partículas e diferentes solventes.

As espumas produzidas apresentam porosidade aberta e fechada, a morfologia dos poros depende do veículo líquido utilizado, nomeadamente: poros dendríticos no caso de se utilizar canfeno como solvente e poros lamelares quando se recorre a água como solvente. Para a análise morfológica das espumas recorreu-se a microcopia electrónica de varrimento (SEM).

O processo desenvolvido permite processar um largo espectro de materiais, desde cerâmicos, a polímeros e metais, sendo de salientar a sua versatilidade e carácter inovador.

Palavras-Chave: Espumas cerâmicas, Moldação por congelamento, Materiais com Gradiente de Propriedades, Porosidade.

Abstract

Nowadays, tissue engineering is a field of knowledge that is still growing and the search for new materials that will help regenerate living tissue is one of the most insightful approaches of this area. The current work sought to explore the freeze-casting technique for the production of scaffolds for bone regeneration, which microstructure allow the mimicking of density gradients existing in the long bones.

The developed work in this thesis had two main goals; firstly, a prototype for the new approach of the freeze casting technique was developed and characterized followed by the production of ceramic foams with hollow micro-spheres.

In the prototype, a thermal gradient is established during the freezing stage, which, opposing to the solution of disperse hollow micro-spheres migration, will be responsible for the density gradients in the final foam. The temperature amplitude depends of the used solvents for the foam production. It was explored the influence of different densities and diameters micro-spheres in the process, variation of the injection flow of particles and different solvents.

The foams produced exhibit both open and closed porosity, and the pore morphology is related to the liquid vehicle that was used: dendritic pores when camphene is the solvent and lamellar pores when water is used instead. For the morphological analysis of the foams scanning electron microscope (SEM) was used.

The developed process allows processing a large spectrum of materials, from ceramics, to polymers and metals, noting its versatility and innovating character.

Key-Words: Ceramic foams, Freeze-Casting, Functionally Graded Materials, Porosity.

Índice Geral

Agradecimentos	VII
Resumo	IX
Abstract	XI
Índice Geral	XIII
Índice de Figuras	XV
Índice de Tabelas	XVII
1. Introdução	1
1.1. Âmbito	1
1.2. Objectivos	1
2. Fundamentos teóricos	3
2.1. Osso trabecular	3
2.2. Engenharia de tecidos	4
2.3. Matrizes tri-dimensionais (3D)	6
2.3.1. Características de <i>scaffolds</i>	6
2.3.2. Técnicas de <i>scaffolds</i>	7
2.4. <i>Freeze-casting</i> para a produção de espumas cerâmicas	8
2.4.1. Princípios físicos do processo	9
2.4.1.1. Propriedades da suspensão	9
2.4.1.2. Lei de Stokes	11
2.4.1.3. Solidificação controlada da suspensão	12
2.4.1.4. Sublimação do solvente	18
2.4.1.5. Sinterização ou densificação dos verdes	18
3. Desenvolvimento do Protótipo	19
3.1. Apresentação do protótipo	19
3.2. Características do protótipo	20
4. Procedimento Experimental	25
4.1. Materiais	25
4.2. Procedimento	25
4.3. Preparação de amostras para <i>SEM</i>	26
5. Análise e discussão de resultados	27
6. Conclusão	33
7. Perspectivas Futuras	33

8. Bibliografia	35
Apêndice	37

Índice de Figuras

Fig. 1 - Microscopia Electrónica de Varrimento de osso trabecular, adaptado de (Gibson, Ashby, & Harley, 2010b)	3
Fig. 2- Representação esquemática do processo de sinterização selectiva a laser. Adaptado de (Thomsen et al., 2008).....	8
Fig. 3 – Várias etapas do processo de <i>freeze-casting</i> . Adaptado de:(Deville, 2008).....	9
Fig. 4 - Imagem de SEM de espumas cerâmicas produzidas com diferentes veículos de congelamento. Adaptado de: (Deville, 2008), (E.-J. Lee, Koh, Yoon, Kim, & Kim, 2007),(L. Hu et al., 2010).	10
Fig. 5 – Imagem de SEM exemplificando a influência do teor de água na suspensão na microestrutura. Porosidade: (A) 70%, (B) 40%, (C) 24%, adaptado de (Deville et al., 2007). ...	11
Fig. 6 - Representação esquemática das forças exercidas sobre uma esfera emersa em um fluido. Adaptado de (Kane & Sternheim, 1980)	11
Fig. 7 - (A) Imagem de SEM de uma espuma cerâmica produzida com canfeno como veículo de congelamento, segundo um arrefecimento radial; (B) Representação esquemática do fluxo de calor e da direcção dos cristais do veículo de congelamento num arrefecimento radial. Adaptado de:(Macchetta et al., 2009)	14
Fig. 8 - Representação esquemática do sistema de arrefecimento longitudinal adoptado por Liangfa Hu et al. Adaptado de (L. Hu et al., 2010)	15
Fig. 9 - Imagem de SEM da microestrutura de espumas cerâmicas a diferentes distâncias do <i>cold-finger</i> . Adaptado de(L. Hu et al., 2010).....	16
Fig. 10 - Imagem de SEM da microestrutura de uma espuma cerâmica e da morfologia da interface da frente de solidificação a diferentes distâncias do cold-finger. Adaptado de (Deville et al., 2007).	17
Fig. 11 - Representação esquemática da interacção entre a frente de solidificação e das microesferas. Adaptado de (Deville et al., 2007).....	19
Fig. 12 – Sistema desenvolvido para a nova abordagem da técnica de <i>freeze-casting</i>	20
Fig. 13 - Montagem dos termopares a diferentes distâncias do <i>cold-finger</i>	21
Fig. 14 - Estudo do perfil térmico do protótipo com uma solução 2,38:100% p/p de PS em canfeno.....	22
Fig. 15 - Estudo do perfil térmico do protótipo com uma solução de 5% de PVA em água.	23
Fig. 16 - Seringa de vidro contendo microesferas cerâmicas ocas suspensas numa solução de 5% v/v de PVA em água.	23
Fig. 17 - Injecção de microesferas ocas numa solução 5% v/v de PVA em água.	24
Fig. 18 – Acumulação de microesferas ocas junto ao cold-finger.	24
Fig. 19 – (A) Vista superior de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10 ml/h; (B) Vista frontal de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10 ml/h. Veículo de congelamento: canfeno.....	27
Fig. 20 - Corte longitudinal de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10ml/h. Veículo de congelamento: Canfeno.....	28
Fig. 21 - Corte longitudinal de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 40ml/h. Veículo de congelamento: água.....	28

Fig. 22 - Imagem de SEM de um corte longitudinal de espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10 ml/h. A frente de solidificação iniciou-se no topo da amostra. Veículo de congelamento: canfeno.....	30
Fig. 23 - Imagem de SEM de um corte longitudinal de espuma cerâmica produzida com um fluxo de 12 ml/h. A frente de solidificação iniciou-se na margem direita da imagem. Veículo de congelamento: canfeno.....	31
Fig. 24 - Imagem de SEM de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 40ml/h. Veículo de congelamento: Água. (A) Ampliação x100; (B) Ampliação x200; (C) Ampliação x500.	32

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Diferentes tipos de <i>scaffolds</i> desenvolvidos e suas principais características.....	4
---	---

1. Introdução

1.1. Âmbito

A realização deste trabalho decorreu no laboratório de polímeros e materiais meromorfos no Departamento de Ciências dos Materiais da FCT/UNL com a colaboração do CENIMAT.

As estruturas porosas têm vindo a captar cada vez mais atenção pelas suas características únicas; estas têm sido estudadas com aplicações nas mais diversas áreas, desde a engenharia de tecidos à metalurgia. A engenharia de tecidos vê nestes tipos de compostos características fundamentais para a regeneração de tecidos, enquanto a metalurgia tem vindo a desenvolver estudos de reforços metálicos com esferas cerâmicas.

Posto isto, o desenvolvimento de técnicas de processamento de cerâmicos com propriedades e características únicas vem de encontro às necessidades que a ciência apresenta nos dias de hoje.

1.2. Objectivos

Este trabalho apresentou dois objectivos principais: desenvolvimento e caracterização de um protótipo que permitisse a produção de espumas cerâmicas com gradientes de densidade pela técnica de *freeze-casting*, com porosidade aberta e continua ao longo da amostra e porosidade fechada. Seguindo-se então a produção e caracterização morfológica do interior das espumas produzidas por microscopia eléctrica de varrimento.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Osso trabecular

O osso apresenta diversos arranjos estruturais em diferentes escalas de comprimento (desde a macro-escala - dimensão do osso- até à nano escala - cristais ósseos), desempenhando diversas estruturas, funções mecânicas, químicas e biológicas.

Ao nível macroestrutural, o osso é classificado em osso cortical e trabecular. O osso trabecular encontra-se nas extremidades de ossos longos, como o fêmur, bem como no interior da pélvis e do crânio(Rho, Kuhn-Spearing, & Zioupos, 1998)(Gibson, Ashby, & Harley, 2010). Este tipo de osso caracteriza-se pelo seu exterior denso e compacto, sendo o seu interior uma rede de suportes (trabéculas) que encerram grandes espaços vazios (macro-poros), como se pode observar na figura 1, apresentando portanto uma estrutura porosa do tipo espuma.

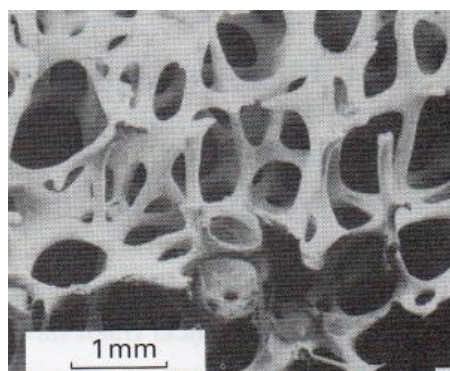


Fig. 1 - Microscopia Electrónica de Varrimento de osso trabecular, adaptado de (Gibson, Ashby, & Harley, 2010)

O tratamento de eventual perda/fractura de tecido ósseo devido a traumas ou a doenças como a osteoporose recorre a próteses ortopédicas. No entanto, os implantes têm um tempo de vida útil limitado e, com o aumento da esperança média de vida o número de cirurgias ortopédicas tende a aumentar. O futuro passa então pela regeneração de tecidos e não pelo uso de próteses que os substituam, por forma a satisfazer a crescente necessidade de reparações/substituições ortopédicas(Jones & Hench, 2003).

2.2. Engenharia de tecidos

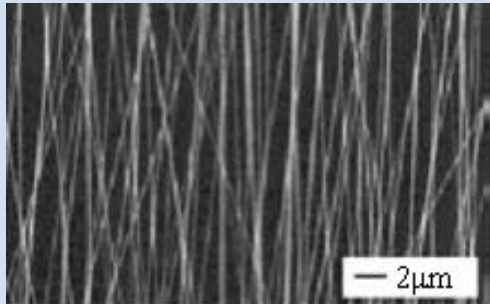

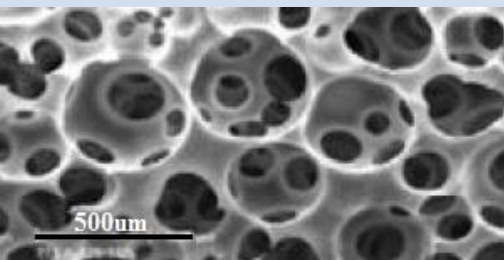
“An interdisciplinary field that applies the principal of engineering and life sciences towards the development of biological substitutes that restore, maintain, or improve tissue function or a whole organ. Excerpt from review by Langer and Vancanti (1993) that introduced the concept of tissue engineering to a wide audience”

(Science 260, 920-6;1993)

Os tecidos celulares apresentam uma matriz extracelular (MEC) única, que fornece suporte estrutural físico e químico para as células, no qual as células aderem, vivem e migram ao longo desta(Enderl & Bronzino, 2012). A MEC é uma matriz tridimensional porosa formada por uma rede de fibras, tipicamente composta por proteínas estruturais, tais como o colagénio, e uma grande variedade de proteoglicanos(Gibson, Ashby, & Harley, 2010). A interacção entre as células e a MEC é dinâmica: a estrutura da MEC pode levar a alterações morfológicas e afectar organização celular, podendo receptores específicos na matriz promover a diferenciação celular numa determinada linhagem. Posto isto, a compreensão e replicação da interacção entre as células e a MEC é crucial para a regeneração de tecidos.(Lee, Cuddihy, & Kotov, 2008)

A engenharia de tecidos tem como objectivo a regeneração de tecidos doentes ou danificados. Para tal têm vindo a ser desenvolvidas matrizes, também designadas por *scaffolds*, que permitem que as células desempenhem as suas funções, nomeadamente, adesão, proliferação, migração e diferenciação, enquanto regeneram a sua matriz extracelular natural e o tecido. Diferentes tipos de materiais têm vindo a ser estudados para a fabricação de *scaffolds*, nomeadamente, metais, vidros, cerâmicos e polímeros sintéticos ou biológicos. (Gibson, Ashby, & Harley, 2010) Uma grande variedade de biomateriais e técnicas de processamento têm vindo a ser desenvolvidas por forma a melhorar ou desenvolver novas matrizes. Os *scaffolds* desenvolvidos até agora podem ser agrupados em 3 grupos distintos, de acordo com a sua microestrutura. Na tabela 2.1 encontra-se um resumo destes tipos de matrizes, bem como as suas principais características(Gibson, Ashby, & Harley, 2010).

Tabela 2.1 – Diferentes tipos de *scaffolds* desenvolvidos e suas principais características.

Tipo de <i>scaffold</i>	Características	
Membranas Fibrosas (1D)	A técnica de <i>electrospinnig</i> permite produzir fibras poliméricas de diâmetro micro e nanométrico dispostas aleatoriamente, com um rácio superfície/volume elevado; Estrutura semelhante à rede de fibras de colagénio e elastina de MEC.	
Hidrogéis Tridimensionais (3D)	Rede de cadeias poliméricas hidrofílicas e insolúveis em água. Preparados por reticulação de cadeias poliméricas em soluções aquosas, por radiação ou métodos químicos, gerando-se assim uma rede. Este tipo de matrizes é muito usada para a libertação controlada de fármacos.	
Matriz Tridimensional Porosa (3D)	Substratos porosos que suportam crescimento, organização, diferenciação celular. Substratos com poros com morfologias diferentes: poros prismáticos do tipo favo de mel e células prismáticas hexagonais, do tipo esponja. Já foram desenvolvidos substratos cerâmicos, poliméricos e metálicos com estas características.	

2.3. Matrizes tri-dimensionais (3D)

Um *scaffold* tem como finalidade a recriação de aspectos importantes do microambiente celular, permitindo que as células desempenhem as suas funções e sintetizem uma nova MEC. Aquando a ocorrência destes eventos, um novo tecido é regenerado (Enderl & Bronzino, 2012).

A replicação da MEC é um factor crítico e crucial em engenharia de tecidos. Ao longo deste capítulo serão descritos quais as principais características que uma matriz tridimensional deve apresentar, os materiais utilizados bem como técnicas de produção destas matrizes.

Ao longo deste trabalho, será dada mais ênfase a matrizes tridimensionais, com uma porosidade do tipo espuma. Morfologicamente, as espumas são caracterizadas pelas suas células poliédricas, que podem ser classificadas em dois grupos, células abertas em que o material se encontra nas arestas do poliedro e células fechadas em que as faces do poliedro são cobertas por membranas.

2.3.1. Características de *scaffolds*

No desenvolvimento de um *scaffold*, uma abordagem em diferentes escalas é importante na reprodução de sistemas vivos, uma vez que a própria natureza muitas vezes deriva propriedades em diferentes níveis de escalas ou estruturas hierárquicas. Com o aumento da variabilidade de técnicas de processamento de materiais naturais e sintéticos, a estrutura das matrizes é cada vez mais precisa, desde a macro à nano-escala.

Ao nível da macro-escala ($10^{-1}\text{m} - 10^{-3}\text{m}$), as propriedades da estrutura da matriz incluem a dimensão e a forma desta, uma vez que esta deve corresponder ao defeito anatómico.

Uma abordagem à escala micro ($10^{-3} - 10^{-6}\text{m}$) deve ser específica para cada tecido que se pretende regenerar, pois cada tecido apresenta uma matriz ECM única. No entanto, todas elas apresentam características comuns, tais como, estrutura celular do tipo espuma, elevado grau de porosidade, poros interconectados, dimensão e geometria dos poros, biocompatibilidade, bioactividade e biodegradabilidade.

Para além de facilitar a migração das células para o interior do *scaffold*, o elevado número de poros interconectados, permite ainda o transporte de nutrientes, factores de crescimento e metabolitos celulares. As células reconhecem estruturas cuja ordem de grandeza seja próxima da

sua dimensão celular (10 μm -100 μm); a geometria dos poros também influencia a adesão celular, estes devem apresentar uma geometria semelhante à das células do tecido que se pretende regenerar, por exemplo, poros alongados para a regeneração de células nervosas. Substratos mais ou menos rígidos podem modelar o comportamento celular em proliferação ou diferenciação, respectivamente.

Os *scaffolds* são desenhados para se degradarem ao mesmo ritmo que o novo tecido é formado. Por sua vez, durante a degradação da matriz tem que se garantir que não se formam compostos tóxicos para o organismo e que sejam eliminados por este.

Por último, as matrizes têm de apresentar propriedades mecânicas que permitam o seu manuseamento durante a cirurgia e suportem cargas exercidas pelo corpo após a sua implantação.

A produção de matrizes com estas características está dependente das propriedades do material e da técnica de processamento a que este será sujeito. (Gibson, Ashby, & Harley, 2010) (Lee et al., 2008)

2.3.2. Técnicas de *scaffolds*

Várias técnicas de fabricação permitem processar materiais biodegradáveis e bioreabsorvíveis em *scaffolds* porosos. A cada técnica estão associados prós e contras do ponto de vista de *design* e funcionalidade, uma vez que a técnica escolhida vai limitar o tipo de material que se pode processar.

Neste capítulo serão mencionadas algumas técnicas de produção de *scaffolds* com arquitectura estocástica, lixiviação e *gas-foaming*, e organizada, *SFF- Solid free form fabrication*.

A técnica de lixiviação consiste na mistura de polímero, solvente e partículas (agente porogénio). O polímero é dissolvido num solvente orgânico e misturado com as partículas porogénicas insolúveis em solventes orgânicos (partículas de sal ou açúcar). A mistura polímero-solvente-partículas é colocada num molde, e após a evaporação do solvente obtém-se uma estrutura constituída por polímero e partículas. Por último, a estrutura é exposta a um solvente que remova as partículas (água no caso de se recorrer a sal como o agente porogénio), obtendo-se assim uma estrutura porosa do tipo esponja, cujos poros são uma réplica das partículas porogénicas.

Ao contrário da lixiviação, a técnica de *gas-foaming*, não recorre a solventes orgânicos, o que torna o processo favorável à incorporação de moléculas biológicas. Esta técnica consiste na incorporação de bolhas de gás a alta pressão, normalmente CO_2 , num polímero até à saturação.

Com a diminuição da pressão, o gás escapa do polímero, deixando uma estrutura porosa. No entanto, com esta técnica não é atingido um elevado grau de interconectividade. Então, esta técnica é muitas vezes combinada com a técnica de lixiviação por forma a ultrapassar esta limitação.

A técnica de *Solid free-form fabrication* (prototipagem rápida) permite a construção de *scaffolds* adicionando selectivamente materiais, camada por camada, de acordo com as especificações introduzidas no *software*. As projecções de cada camada são feitas com recurso a desenho assistido por computador (CAD). A potencialidade desta tecnologia é a habilidade de criar matrizes com arquitecturas bastante precisas e complexas.

Como exemplo de técnica de processamento que recorre ao SFF temos a sinterização selectiva a laser (SLS-Selective Laser Sintering). A sinterização de pós é feita com recurso a um laser de alta potência. Uma fina camada de pó é depositada numa superfície, o laser ao percorrer determinadas zona da camada de pó irá sinterizá-lo. Sucessivas camadas de pós são depositadas e sinterizadas localmente para a obtenção da estrutura final.(Thomsen et al., 2008)

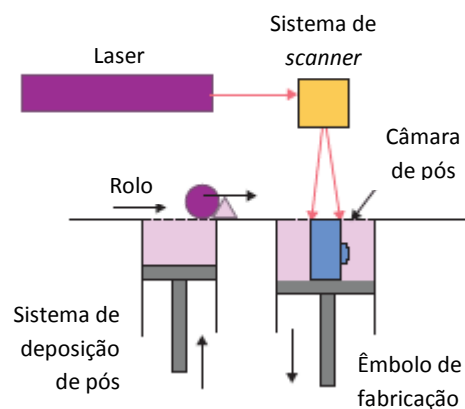


Fig. 2- Representação esquemática do processo de sinterização selectiva a laser. Adaptado de (Thomsen et al., 2008)

2.4. *Freeze-casting* para a produção de espumas cerâmicas

As potencialidades dos cerâmicos porosos têm vindo a despertar uma maior atenção nos últimos anos. Estes apresentam várias vantagens inerentes à sua arquitectura, tais como, serem leves, poderem apresentar porosidade aberta e/ou fechada, suportarem altas temperaturas e exibirem uma resistência específica elevada, em particular à compressão.(Deville, 2008)

A técnica de moldação por congelamento ou de “*freeze-casting*” é uma técnica simples e versátil que permite a fabricação de estruturas porosas, sendo que pequenos ajustes nos parâmetros do

processo permite obter estruturas com diferentes tipos de poros, bem como poros de diferentes dimensões e ainda diferentes graus de porosidade. (Hong, Du, Liang, Zhang, & Han, 2011)

A técnica recorre a uma suspensão de partículas dispersas num meio líquido, sendo esta sujeita a um arrefecimento direccionado e controlado, durante o qual as partículas são capturadas entre os cristais formados, a que se segue a sublimação do meio aquoso do estado sólido para o estado gasoso (etapa b para c). Por último a amostra pode ser sinterizada para que as suas paredes consolidem e densifiquem (etapa c para d). (Deville, 2008) As amostras produzidas apresentam uma arquitectura única, em que a porosidade aberta é uma réplica dos cristais do solvente congelado. (Deville, 2010)

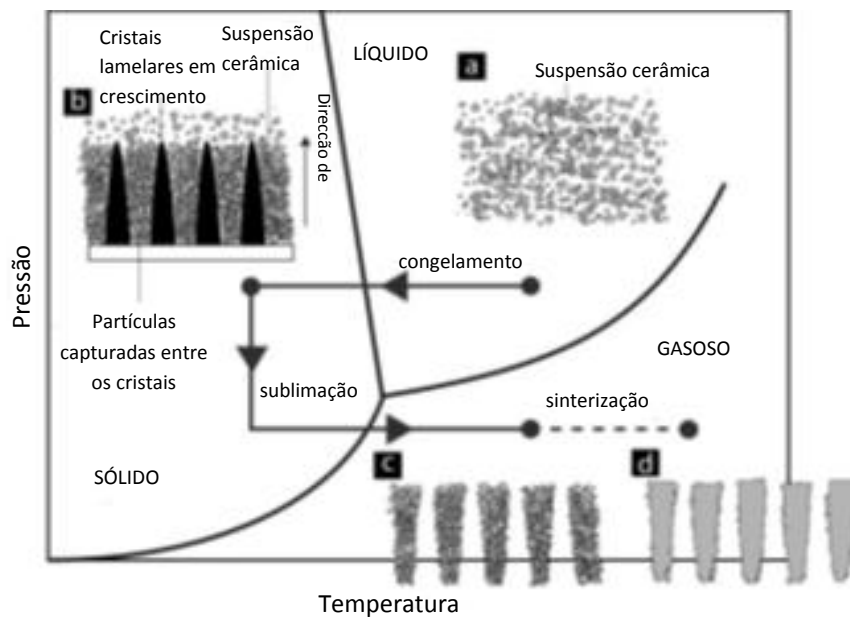


Fig. 3 – Várias etapas do processo de *freeze-casting*. Adaptado de: (Deville, 2008)

2.4.1. Princípios físicos do processo

2.4.1.1. Propriedades da suspensão

As suspensões cerâmicas são tipicamente compostas por partículas micro ou submicrométricas (alumina, hidroxiapatite, fosfato tri-cálcico, mulite, zircónia e materiais poliméricos) (Deville, Saiz, & Tomsia, 2007) suspensas num dado veículo de congelamento, sendo que os mais utilizados são a água, o canfeno e o tert-butil álcool (TBA). A suspensão tem de ser processada à

temperatura na qual o veículo de congelamento se encontre na fase líquida, temperatura ambiente no caso da água, e pelo menos 60°C e 8°C no caso de suspensões à base de canfeno e TBA, respectivamente.

As propriedades cristalográficas do veículo de congelamento no seu estado sólido vão definir o tipo de estrutura que se irá obter: lamelar quando se recorre a água, dendrítica com o canfeno e prismática com TBA, como se pode verificar na figura 4. As diferentes morfologias que se pretendem obter vão ditar a escolha do veículo de congelamento durante o processo.(Deville, 2008)

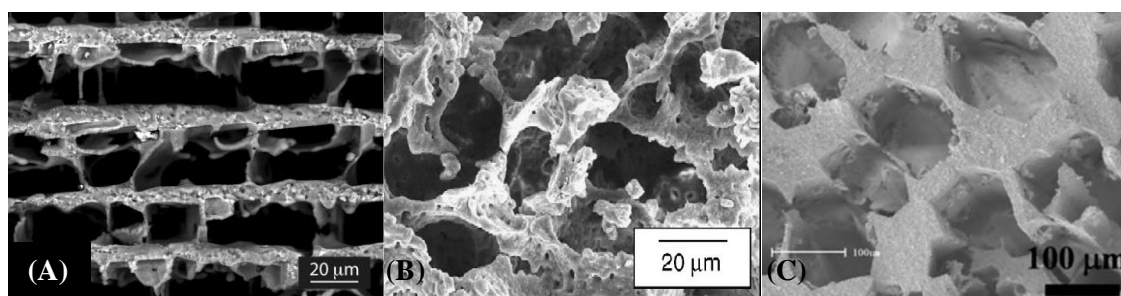


Fig. 4 - Imagem de SEM de espumas cerâmicas produzidas com diferentes veículos de congelamento. Adaptado de: (Deville, 2008), (E.-J. Lee, Koh, Yoon, Kim, & Kim, 2007),(L. Hu et al., 2010).

São ainda adicionados à suspensão dispersantes que reduzem a agregação e floculação das partículas, já que ambos os fenómenos podem levar a heterogeneidades no produto final, bem como alterar propriedades físicas relevantes da suspensão, tais como a viscosidade, parâmetro determinante da velocidade de sedimentação das partículas.

A adição de um ligante à suspensão vai aumentar a resistência dos verdes permitindo o seu manuseamento. Como ligantes são utilizados polímeros com elevado peso molecular(Koh et al., 2006), sendo os mais comuns o PVA, o PS ou o PVB, empregues quando se usa respectivamente a água, o canfeno ou o TBA como solvente.(Deville, 2008),(L. Hu et al., 2010)

O volume de sólidos na suspensão vai afectar a microestrutura final, pois quanto maior for a concentração de cerâmico, menor será o teor de veículo de congelamento na suspensão. Esta relação encontra-se ilustrada nas imagens da figura 5. A porosidade final está directamente relacionada com o volume de veículo de congelamento na suspensão; consequentemente, quanto menor for a presença deste menor a taxa de porosidade resultante.

Deville, constatou que em casos em que o volume de sólidos é superior a 80%, a estrutura lamelar é perdida, deixando os poros de estar interconectados.(Deville et al., 2007)

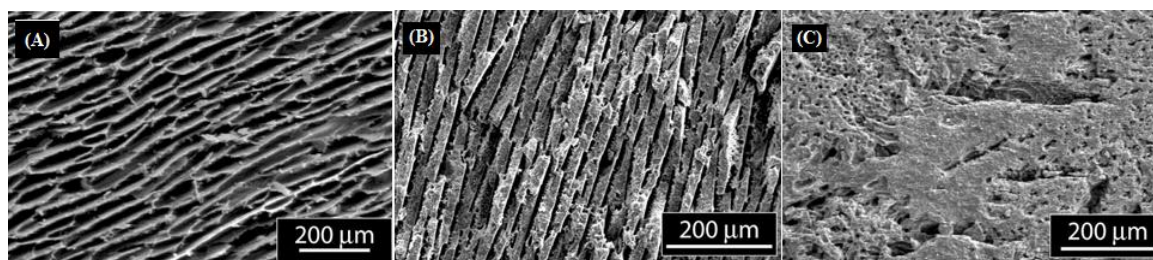


Fig. 5 – Imagem de SEM exemplificando a influência do teor de água na suspensão na microestrutura. Porosidade: (A) 70%, (B) 40%, (C) 24%, adaptado de (Deville et al., 2007).

2.4.1.2. Lei de Stokes

Uma esfera imersa num fluido encontra-se sujeita a três forças, como se pode verificar na figura 6, o seu peso \mathbf{P} , a impulsão \mathbf{I} e a resistência que o fluido oferece ao movimento do corpo, também designada por força de arrasto hidrodinâmico, \mathbf{F}_a .

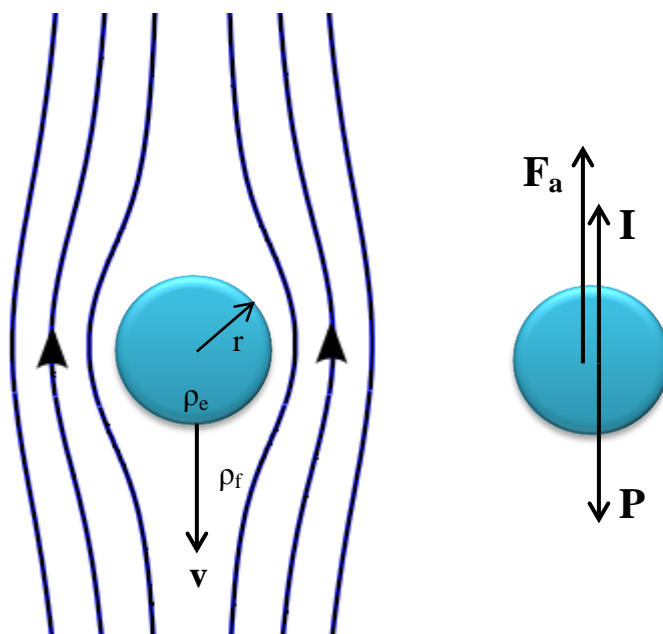


Fig. 6 - Representação esquemática das forças exercidas sobre uma esfera emersa em um fluido. Adaptado de (Kane & Sternheim, 1980)

Segundo a Lei de Stokes, a força de arrasto exercida numa esfera de raio r quando esta se movimenta à sua velocidade terminal, \mathbf{v}_t , é $\mathbf{F}_a = 6\pi r \rho_f \mathbf{v}_t$. Pelo princípio de Arquimedes, a impulsão é igual ao peso do volume do fluido deslocado pela esfera, $\mathbf{I} = -m_f \mathbf{g}$. (Kane & Sternheim, 1980)

A velocidade terminal da esfera é determinada quando $\mathbf{F}_a = \mathbf{P} + \mathbf{I}$, ou seja:

$$\begin{aligned}
 6\pi r \eta \mathbf{v}_t &= m_e \mathbf{g} + (-m_f \mathbf{g}) \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow 6\pi r \eta \mathbf{v}_t &= V_e \rho_e \mathbf{g} - V_f \rho_f \mathbf{g} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow 6\pi r \eta \mathbf{v}_t &= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_e \mathbf{g} - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_f \mathbf{g} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow 6\pi r \eta \mathbf{v}_t &= \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_e - \rho_f) \mathbf{g} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow \mathbf{v}_t &= \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} (\rho_e - \rho_f) \mathbf{g}
 \end{aligned}$$

Analisado a expressão para o cálculo da velocidade terminal, podemos verificar duas situações:

- Se $\rho_e > \rho_f$, a velocidade terminal toma um valor positivo e, tendo em conta o diagrama da figura 6 a esfera irá deslocar-se no mesmo sentido que o vector \mathbf{P} . Supondo que temos uma suspensão num dado recipiente, as partículas irão sedimentar no fundo deste.
- Se $\rho_e < \rho_f$, a velocidade terminal toma um valor negativo e, seguindo o raciocínio acima descrito, a esfera irá deslocar-se no mesmo sentido que o vector \mathbf{I} e, no caso de uma suspensão as partículas acumular-se-ão no topo do fluído em que se encontram imersas.

No sistema desenvolvido, as micro-esferas cerâmicas apresentam a particularidade de serem ocas. Estas quando imersas num fluido, ficam sujeitas a uma força de flutuação, sendo impelidas para o topo da coluna onde o fluido se encontra.

2.4.1.3. Solidificação controlada da suspensão

Esta é a etapa crítica do processo, uma vez que é durante esta fase que a estrutura é formada e as características da porosidade são estabelecidas. Durante a formação contínua dos cristais do solvente, as partículas cerâmicas presentes na suspensão são rejeitadas pela frente de solidificação, concentradas e retidas entre os cristais. (Deville, 2008)

Um arrefecimento controlado com uma direcção bem definida, permite a formação de poros alongados e contínuos segundo a direcção da frente de solidificação, obtendo-se assim espumas com poros com morfologia organizada e não estocástica, bem diferente das espumas produzidas até agora. (Deville, 2010)

Por forma a produzir espumas cerâmicas com uma rede de porosidade aberta orientada têm de ser satisfeitos dois requisitos: as partículas cerâmicas da suspensão têm de ser rejeitadas pela frente de solidificação e aprisionadas entre os cristais em formação e, a frente de solidificação tem de apresentar uma superfície irregular.

Quando uma suspensão é congelada, a frente de solidificação pode interagir com as partículas suspensas segundo três maneiras distintas, podendo cada partícula ser incorporada pela frente (envolvimento), empurrada de volta para a fase líquida (repulsão) ou aprisionada entre os cristais da interface (captura).

A velocidade de crescimento dos cristais durante a solidificação define a velocidade de propagação da frente sólida, que por sua vez, vai determinar que tipo de interação vai ocorrer entre as partículas e a frente de solidificação. Para que uma partícula seja repelida e capturada entre os cristais da frente de solidificação a energia livre do sistema ($\Delta\sigma_0$) tem de ser negativa,

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{ps} - (\sigma_{pl} + \sigma_{sl}) < 0$$

sendo que σ_{ps} , σ_{pl} , σ_{sl} são as energias de superfície partícula-sólido, partícula-líquido e sólido-líquido, respectivamente. Aquando da ocorrência desta condição, é formado um filme líquido entre a frente de solidificação e as partículas. Quando este critério é satisfeito, é formado um filme líquido entre a frente de solidificação e as partículas, a fim de manter o transporte de moléculas do meio aquoso da suspensão para a formação/crescimento dos cristais deste. Quando a velocidade da frente de solidificação aumenta, a espessura deste filme diminui, pelo que existe uma velocidade crítica, v_c , a partir da qual a espessura do filme não é suficiente para que as partículas fiquem aprisionadas entre os cristais. Vários autores determinaram que a velocidade crítica é inversamente proporcional ao raio das partículas. (Deville, 2008)(Asthana & Tewari, 1993)(Deville et al., 2007)

As abordagens experimentais na área de *freeze-casting* têm-se repartido por três variantes diferentes de solidificação controlada: arrefecimento radial; arrefecimento longitudinal com recurso a uma base metálica arrefecida (*cold-finger*); e nalguns casos, adição de um topo metálico com temperatura regulável, permitindo um maior controlo dos gradientes térmicos e da velocidade da frente de solidificação.(Macchetta, Turner, & Bowen, 2009),(L. Hu et al., 2010),(Deville et al., 2007)

A. Macchetta produziu espumas cerâmicas de hidroxiapatite/fosfato tri-cálcico pela técnica de *freeze-casting*. Após a preparação das suspensões cerâmicas, que tinham como solvente o canfeno, foram arrefecidas a diferentes temperaturas (4°C, 20°C e 30°C). Uma vez que o gradiente térmico estabelecido foi radial, arrefecendo a face exterior do molde mais rapidamente que o seu

interior, os cristais do solvente começaram a formar-se junto à parede do molde, progredindo até ao interior deste, como se pode observar na figura 7. Neste estudo, verificou-se que as diferentes temperaturas de arrefecimento influenciam a dimensão dos poros formados. O arrefecimento da suspensão a 4°C, 23°C e 30°C gerou, respectivamente, poros com diâmetros inferiores a 40µm, entre 40-80µm e superiores a 100µm. Consequentemente, o módulo de Young aumentou de 1,95MPa para 2,98MPa quando se diminuiu a temperatura de arrefecimento do molde de 30°C para 4°C, ou seja, espumas com poros de menores dimensões apresentaram módulo de Young mais elevado (Macchetta et al., 2009)

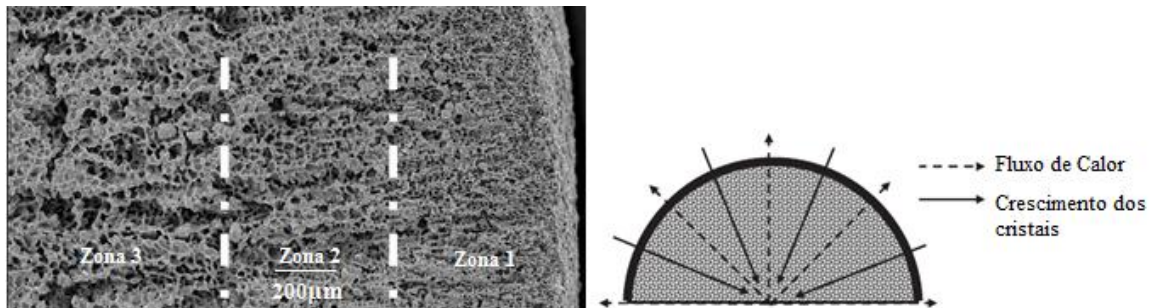


Fig. 7 - (A) Imagem de SEM de uma espuma cerâmica produzida com canfeno como veículo de congelamento, segundo um arrefecimento radial; (B) Representação esquemática do fluxo de calor e da direcção dos cristais do veículo de congelamento num arrefecimento radial. Adaptado de:(Macchetta et al., 2009)

Como exemplo de arrefecimento longitudinal com um *cold-finger* na base do molde, temos o trabalho de Liangfa Hu, *et al.* Neste caso, o sistema de arrefecimento, exemplificado na figura 8, é constituído por um tubo cilíndrico e uma base metálica, sendo que esta pode ser arrefecida por diferentes agentes de arrefecimento, permanecendo o topo do molde à temperatura ambiente. Quando a suspensão é vertida para o molde fica sujeita a um arrefecimento unidireccional, neste caso longitudinal. Como produto final foi então obtida uma espuma cerâmica com poros contínuos e longitudinais.

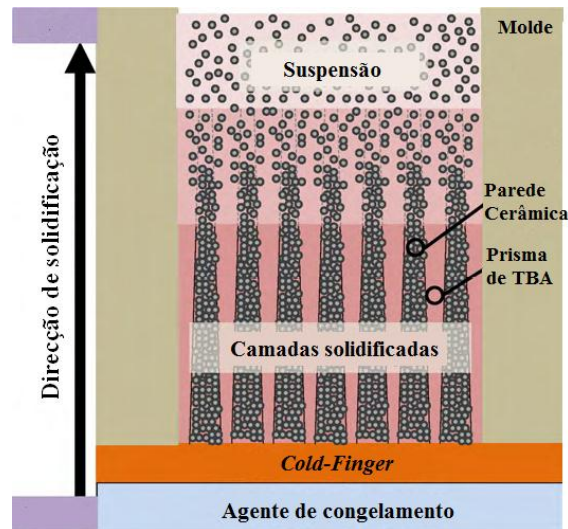


Fig. 8 - Representação esquemática do sistema de arrefecimento longitudinal adoptado por Liangfa Hu et al. Adaptado de (L. Hu et al., 2010)

L. Hu, *et al*, produziram espumas de zircónia com poros prismáticos, uma vez que o solvente utilizado foi o TBA. Foi estudada a influência de diferentes temperaturas de arrefecimento do *cold-finger*, -30°C , -78°C e -196°C . Quanto menor for a temperatura do *cold-finger* menor será o diâmetro dos poros formado. A 3mm de distância do *cold-finger*, as amostras apresentavam poros de $31,6\mu\text{m}$, $28,1\mu\text{m}$, $16,4\mu\text{m}$ para temperaturas de, respectivamente, -30°C , -78°C e -196°C . Porém, quanto maior for a distância dos poros ao *cold-finger* maior será o seu diâmetro; por exemplo, para uma temperatura do *cold-finger* de -196°C , os poros apresentavam um diâmetro de $16,4\mu\text{m}$, $26,4\mu\text{m}$ e $37,8\mu\text{m}$ para distâncias ao *cold-finger* de, respectivamente, 3mm, 9mm e 15 mm, como se pode verificar na figura 9. (L. Hu et al., 2010)

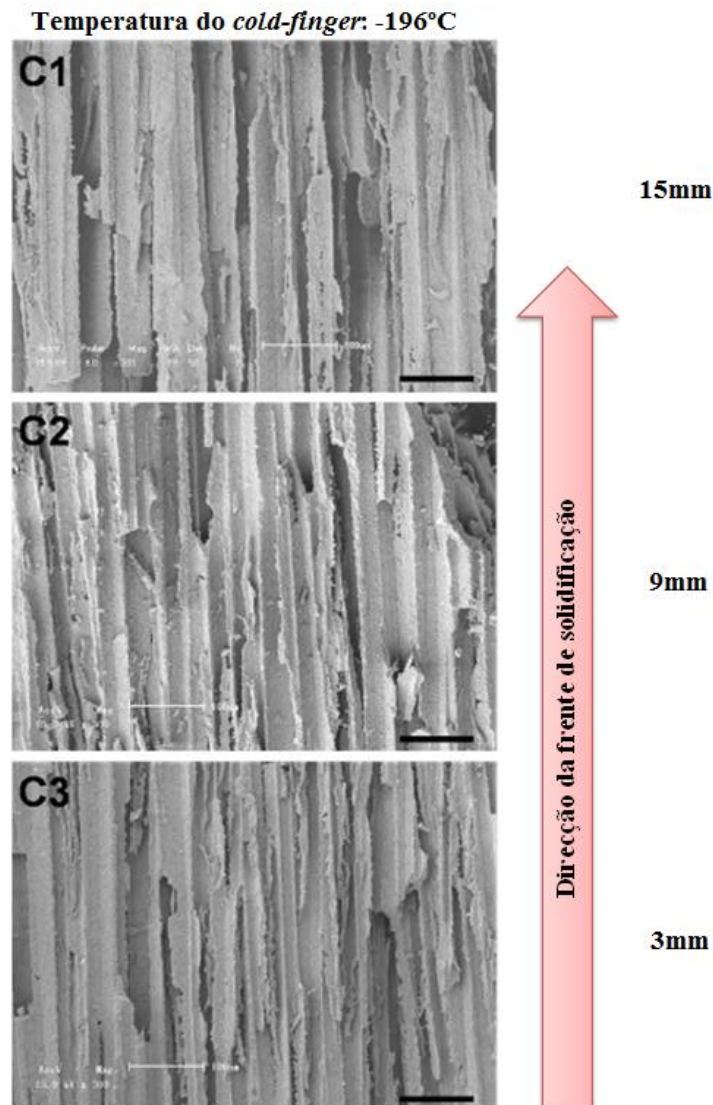


Fig. 9 - Imagem de SEM da microestrutura de espumas cerâmicas a diferentes distâncias do *cold-finger*. Adaptado de(L. Hu et al., 2010).

O sistema de arrefecimento com dois *cold-finger's*, um na base e outro no topo, desenvolvido por Deville, *et al*, é mais eficaz no controlo da cinética de arrefecimento pois a ambos os *cold-finger's* estão acoplados um anel de aquecimento e termopares que permitem regular a temperatura do *cold-finger*. Este sistema permite ajustar o gradiente de temperatura formado ao longo do molde, bem como explorar diferentes condições de arrefecimento. Para taxas de congelamento baixas, apenas o *cold-finger* da base era utilizado; reciprocamente, para obter taxas de congelamento mais elevadas eram activados ambos os *cold-finger's*. Em ambas as situações a frente de solidificação tinha origem na base e deslocava-se até ao topo, obtendo-se também assim uma porosidade continua e longitudinal, mas com um maior controlo das características finais das espumas

produzidas, quando comparado com o sistema utilizado por Liangfa Hu, *et al.* (Deville et al., 2007)

Deville *et al.*, observaram a formação de três zonas com morfologias diferentes numa espuma cerâmica produzida pelo método descrito acima. A zona mais próxima do *cold-finger* apresenta uma estrutura densa, seguindo-se uma estrutura celular e por ultimo uma estrutura lamelar, como se pode observar na figura 10. Segundo Deville *et al.*, o arrefecimento inicial (primeiros 10µm) é muito rápido e a frente fria formada é plana, pelo que as partículas são envolvidas e não arrastadas pela frente. Com a diminuição da velocidade da frente de solidificação para valores inferiores à da velocidade crítica, a interface da frente progride para uma morfologia colunar, seguindo-se posteriormente uma nova evolução para uma interface lamelar. Quando é atingido um estado estável, os cristais tornam-se contínuos ao longo da amostra, com uma espessura constante. (Deville et al., 2007)

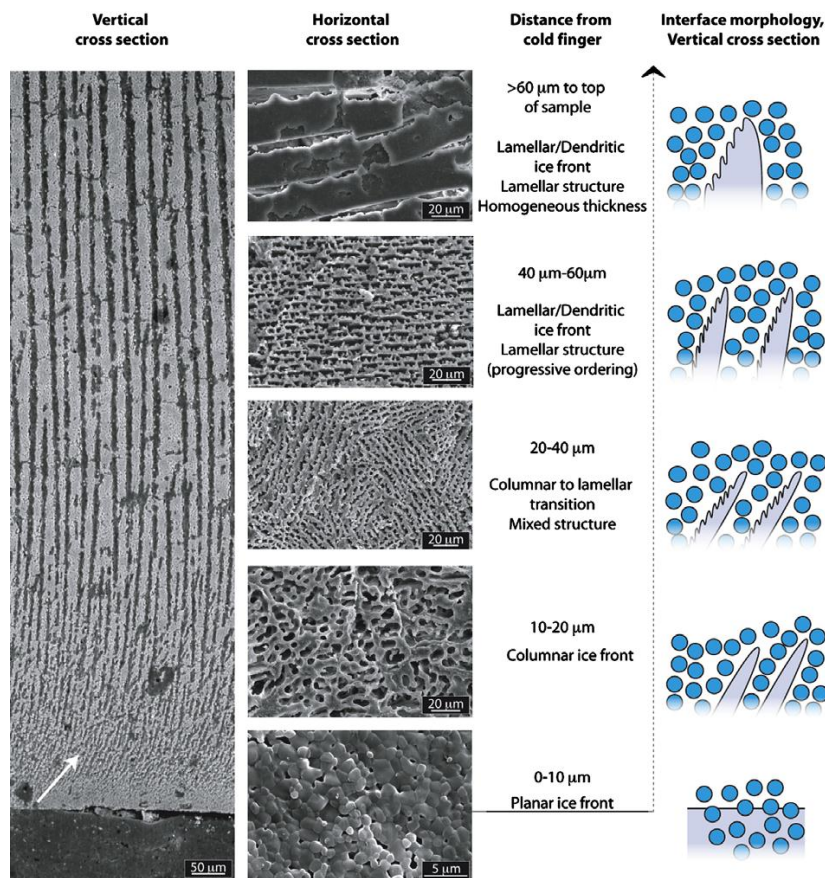


Fig. 10 - Imagem de SEM da microestrutura de uma espuma cerâmica e da morfologia da interface da frente de solidificação a diferentes distâncias do cold-finger. Adaptado de (Deville et al., 2007).

2.4.1.4. Sublimação do solvente

Após a solidificação da suspensão, o solvente é removido das amostras por liofilização, uma vez que este tem de passar directamente do estado sólido ao estado gasoso, sendo esta a etapa final para a formação da porosidade aberta. Quando é utilizado o canfeno como solvente, não é necessário recorrer a um liofilizador para a remoção deste, pois este composto sublima à temperatura ambiente.

2.4.1.5. Sinterização ou densificação dos verdes

Dada a fragilidade das amostras verdes produzidas, é necessário recorrer a um processo de sinterização para que as partículas cerâmicas densifiquem e confirmem resistência à amostra. Este processo é caracterizado por dois patamares. O primeiro patamar tem como objectivo a queima do polímero, seguindo-se então o patamar de densificação da espuma cerâmica.

Cada processo de sinterização tem de ter em conta a temperatura de combustão do polímero e a temperatura de densificação do cerâmico, pelo que esta etapa tem de ser ajustada aos compostos utilizados para a fabricação da espuma cerâmica.

3. Desenvolvimento do Protótipo

Um dos objectivos desta dissertação é o desenvolvimento de um protótipo para a produção de espumas com gradientes de densidades. Através do equilíbrio entra a força de impulsão a que as micro-esferas ocas ficam sujeitas e a velocidade da frente de solidificação, as micro-esferas e a frente de solidificação propagam-se na mesma direcção mas em sentidos opostos.

Ao longo deste capítulo será apresentado o protótipo desenvolvido e os materiais utilizados para a produção de espumas, seguindo-se a caracterização do sistema.

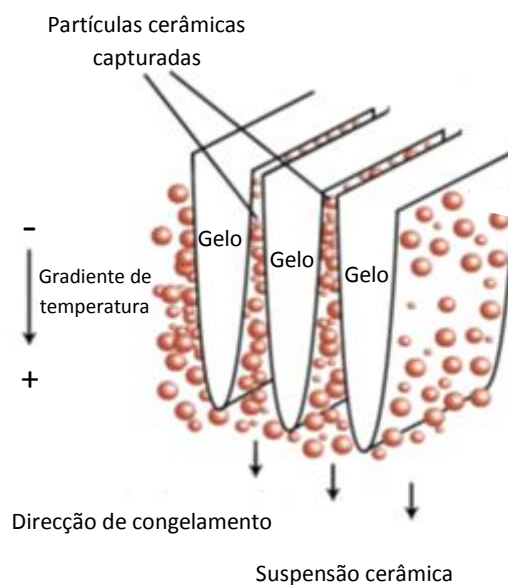


Fig. 11 - Representação esquemática da interacção entre a frente de solidificação e das microesferas. Adaptado de (Deville et al., 2007).

3.1. Apresentação do protótipo

Como se pode observar na figura 12 o protótipo é constituído por uma base e um topo metálico (alumínio), um tubo de acrílico com cerca de 10 cm de altura ($\phi_{\text{ext}}=30\text{mm}$, $\phi_{\text{int}}=24\text{mm}$). O topo metálico é um reservatório de azoto líquido, sendo o elemento responsável pela geração da frente de solidificação. A base metálica quando sujeita a aquecimento, permite controlar a temperatura da solução no interior do tubo, sendo assim possível trabalhar com compostos que são sólidos à

temperatura ambiente, bem como criar gradientes de temperatura ao longo deste. Através da parede do tubo de acrílico foram introduzidos dois tubos, sendo o tubo superior indicado para a injeção das partículas e o tubo inferior para a libertação de pressão que seja introduzida no sistema durante a injeção de partículas para o interior deste.

A injeção de partículas no tubo de acrílico foi feita com o auxílio de uma bomba infusora *KD Scientific*, com fluxos reguláveis. Para aquecimento da base recorreu-se a uma placa de aquecimento *Agimatic-N, P-Selecta*; a temperatura a que esta se encontrava foi regulada com um termopar do tipo *k* introduzido a meia altura da base, este encontrava-se ligado a um leitor de temperaturas *Pico Technology TC-08*, que possibilitava a leitura de até 8 termopares simultaneamente.



Fig. 12 – Sistema desenvolvido para a nova abordagem da técnica de *freeze-casting*.

3.2. Características do protótipo

Após a concepção do sistema, elaborou-se um estudo de todo o processo de produção de espumas por esta nova abordagem, nomeadamente, os gradientes térmicos formados durante a formação da frente de solidificação, bem como o comportamento das partículas durante a fase de ascensão e a sua interacção com a frente de solidificação.

Para o estudo do perfil térmico do sistema durante a propagação da frente de solidificação, colocaram-se 5 termopares do tipo *K* a diferentes distâncias do *cold-finger*, e monitorizou-se também a temperatura da base ao longo do estudo, como se pode verificar na figura 13. O estudo foi realizado para duas soluções poliméricas diferentes, uma solução com 2,38g de poliestireno expandido (PS) em 100g de canfeno e uma solução de polivinil álcool (PVA) em água, 5%v/v. A velocidade de propagação da frente de solidificação foi calculada pelo quociente entre a distância percorrida pela frente fria e o intervalo de tempo decorrido entre duas distâncias.

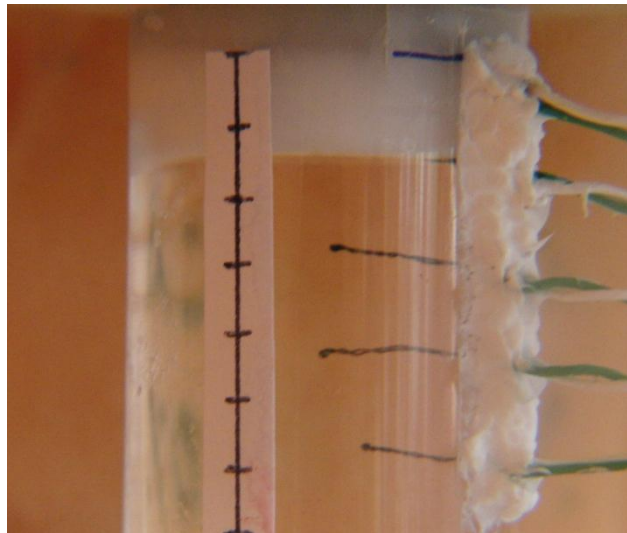


Fig. 13 - Montagem dos termopares a diferentes distâncias do *cold-finger*.

O canfeno apresenta um ponto de fusão de aproximadamente 45°C; uma vez que se este encontra no estado sólido à temperatura ambiente, a base do sistema foi aquecida aos 80°C para o estudo do perfil térmico, para que a solução no interior do tubo permanecesse a aproximadamente 60°C. Durante o aquecimento verificou-se a formação de correntes de convecção o que veio introduzir algum ruído durante a recolha dos dados.

Após a estabilização da temperatura do sistema, foi introduzido azoto líquido no reservatório do *cold-finger*, iniciando-se a formação da frente de solidificação. A recolha dos valores de temperatura ao longo do tempo e a diferentes distâncias do *cold-finger* foi efectuada a uma cadência de uma amostra por segundo, os dados recolhidos encontram-se na figura 14.

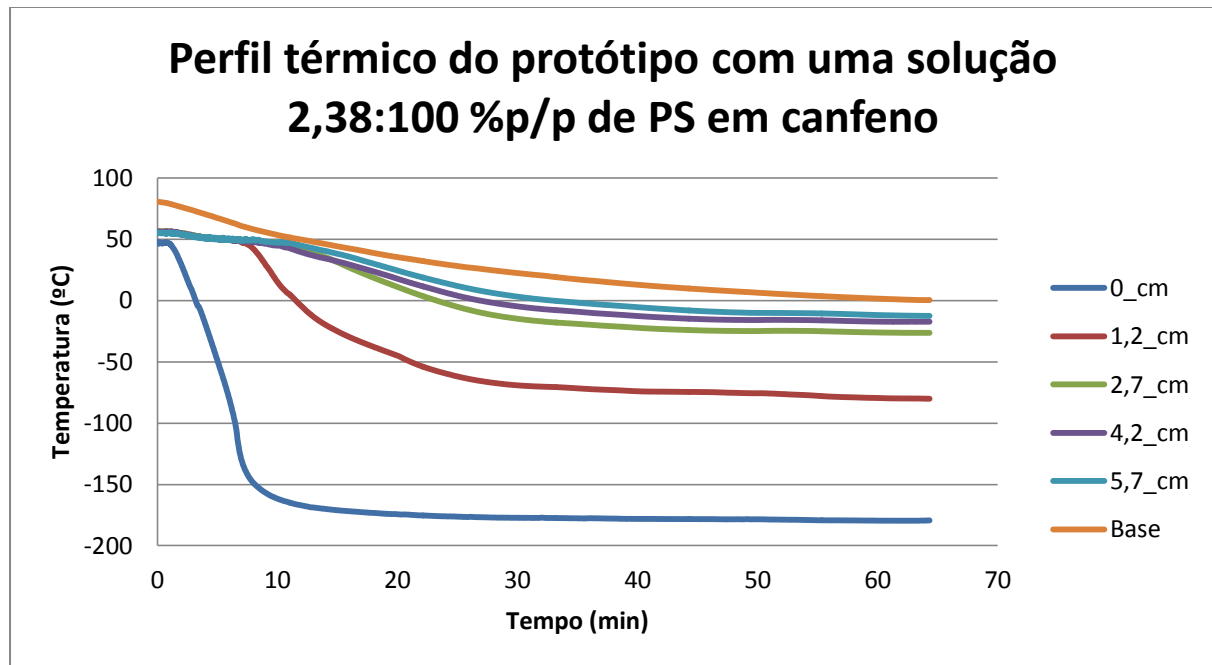


Fig. 14 - Estudo do perfil térmico do protótipo com uma solução 2,38:100% p/p de PS em canfeno.

Quanto ao estudo do perfil térmico da solução de PVA em água, este foi realizado com a base na temperatura ambiente, aproximadamente 20°C. O processo de arrefecimento e recolha de dados foi em tudo semelhante ao descrito para a solução de canfeno.

Analisando o gráfico da figura 15, verificamos que ao fim de 15 minutos de arrefecimento é estabelecido um gradiente térmico que varia entre os -165°C e os -30°C para uma amostra com cerca de 3 cm de altura. A velocidade da frente de solidificação foi de 2,5mm/min, não se tendo verificado alterações na velocidade da frente com o aumento da distância ao *cold-finger*.

Comparando o perfil térmico de ambos os composto podemos inferir que a solução de PVA em água apresenta uma maior condutividade térmica que a solução de PS em canfeno, pois a velocidade da frente de solidificação é superior e atingem-se temperaturas negativas num menor espaço de tempo.

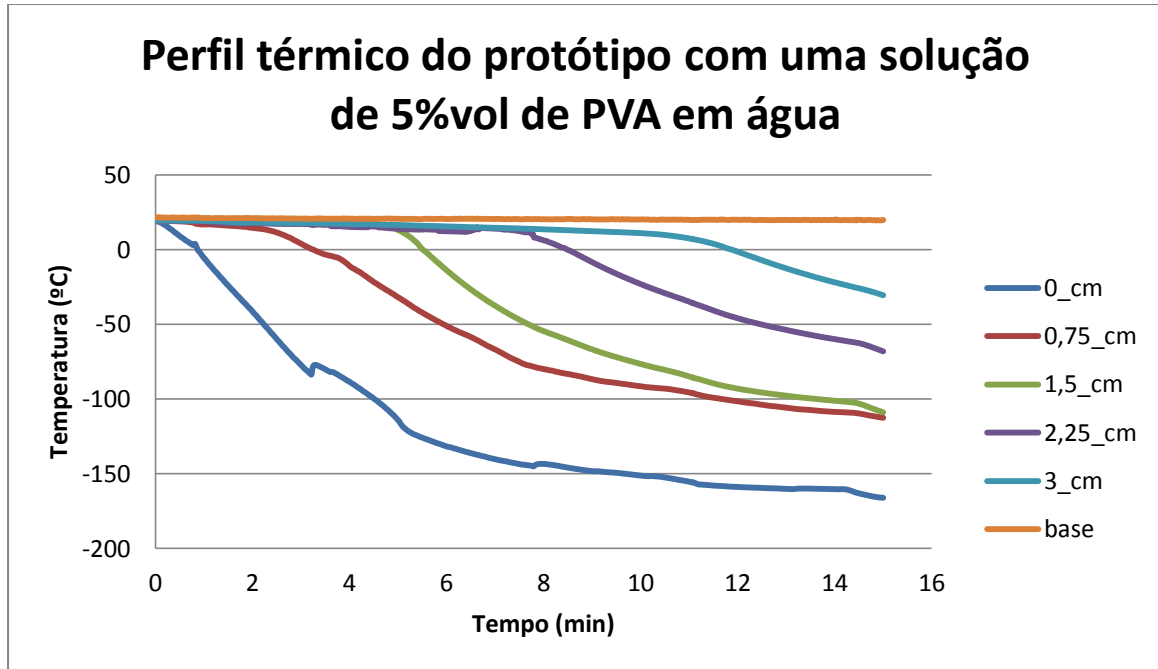


Fig. 15 - Estudo do perfil térmico do protótipo com uma solução de 5% de PVA em água.

Uma vez que as micro-esferas ocas processadas são menos densas que o meio onde se propagam, as micro-esferas ocas que se encontrem inteiras, quando colocadas na seringa juntamente com o solvente, para serem injectadas no sistema, acumulam-se no topo da seringa; daí esta encontrar-se em posição vertical durante o processo. Os lotes de micro-esferas apresentam uma percentagem significativa de esferas partidas e estas quando colocadas na seringa sedimentam junto ao êmbolo, como se pode observar na figura 16. Posto isto, durante a produção das espumas fala-se em volume de esferas injectadas e não em massa, uma vez que não é possível contabilizar apenas as esferas que se encontram intactas e que são injectadas.

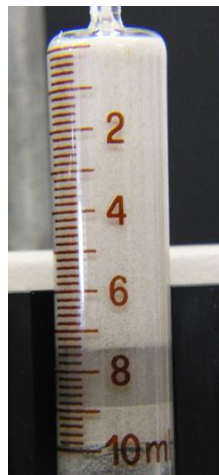


Fig. 16 - Seringa de vidro contendo microesferas cerâmicas ocas suspensas numa solução de 5%v/v de PVA em água.

As partículas são injectadas no sistema através de um pequeno tubo inserido radialmente no tubo de acrílico, como se pode observar na figura 17. Estas ao saírem do tubo ascendem na mesma direcção da extremidade do tubo, sofrendo muito pouca dispersão segundo um eixo transversal. Ao embaterem no *cold-finger*, tendem a distribuir-se do exterior do tubo para o interior deste, sendo necessária uma acumulação significativa de partículas para que, no plano superior se obtenha uma densidade de partículas capaz de garantir a coerência do contacto entre as mesmas, do que resulta um plano muito denso em partículas (figura 18).

O volume de sólido da amostra final pode ser regulado pela variação do fluxo: quanto maior for o fluxo, maior será a quantidade de esferas injectadas por unidade de tempo.

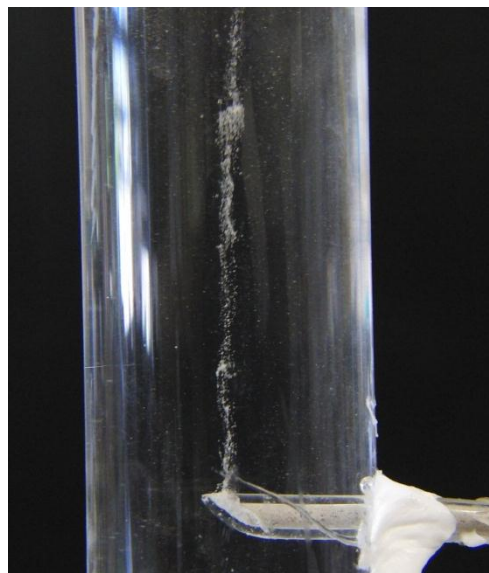


Fig. 17 - Injecção de microesferas ocas numa solução 5%v/v de PVA em água.



Fig. 18 – Acumulação de microesferas ocas junto ao cold-finger.

4. Procedimento Experimental

4.1. Materiais

- Canfeno, 95% pureza, *Sigma-Aldrich*, $\rho=0,842 \text{ g/cm}^3$;
- PS- poliestireno expandido;
- PVA – polivinil álcool hidrolisado, 87-90%, $M_w=30000-70000$, $\rho=1,269 \text{ g/cm}^3$, *Sigma-Aldrich*;
- *Z-Ligth Spheres*, 3M:
 - G-3125 ($\rho=0,8248 \text{ g/cm}^3$, $d=48,77 \mu\text{m}$);
- Placa de aquecimento, *Agimatic-N, P-Selecta*;
- Bomba infusora, *KD Scientific*;
- Leitor de temperatura, *Pico technology TC-08*;
- Termopares do tipo *K*;
- Seringas de vidro de 10ml, *Fortuna Optima Glasspritze*.

Nota: No apêndice 1 encontra-se a caracterização química, cristalográfica, térmica e física das esferas *Z-Ligth Spheres*.

4.2. Procedimento

1. Preparou-se uma solução de PS em canfeno com uma razão mássica de 2,38:100 a 80°C ;
2. Aqueceu-se a base do protótipo até esta atingir 80°C ;
3. Preparou-se uma seringa de vidro com canfeno e esferas G-3125;
4. Colocou-se a seringa na vertical na bomba infusora, e quando estas estavam todas no topo, atingindo-se um estado estacionário, iniciou-se a injeção destas até estas atingirem a extremidade do tubo no interior do protótipo, por forma a retirar todo o ar do tubo;
5. Verteu-se a solução preparada em 1 para o tubo e isolou-se o sistema com o *cold-finger*, tendo o cuidado de não deixar bolhas de ar no seu interior;
6. Regulou-se a bomba doseadora para um fluxo de 10ml/h;

7. Iniciou-se a injeção de partículas até se formar um plano transversal coberto de partículas, durante cerca de 5 min;
8. Verteu-se azoto líquido para o reservatório até que o volume de esferas injectado seja de 3,5 ml;
9. Após o volume de esferas injectado, drenou-se o excesso da solução polimérica e retirou-se a amostra do molde;
10. Deixou-se a amostra à temperatura ambiente durante 4 dias para que todo o canfeno sublime.
11. Repetiu-se o processo descrito acima para um fluxo de 12ml/h;
12. Repetiu-se o processo descrito acima para uma solução de PVA em água 5%v/v e para um fluxo de 40ml/h. Seguindo-se um processo de liofilização durante 48h.

4.3. Preparação de amostras para SEM

Para uma análise morfológica mais pormenorizada do interior das espumas, recorreu-se à Microscopia Electrónica de Varrimento (*SEM – Scannig electron microscopy*). O equipamento encontra-se nas instalações do CENIMAT, o equipamento é da marca Zeiss, modelo DSM 962.

Uma vez que as amostras não são condutoras, foi necessário dourá-las com uma liga metálica de ouro-paládio.

5. Análise e discussão de resultados

Macroscopicamente, as amostras produzidas apresentavam todas a mesma aparência, não sendo possível distinguir entre amostras produzidas com diferentes fluxos. Analisando a figura 19, verifica-se alguma porosidade no topo da amostra (junto ao *cold-finger*); é de notar em **(B)** o excesso de polímero presente na base da espuma cerâmica.

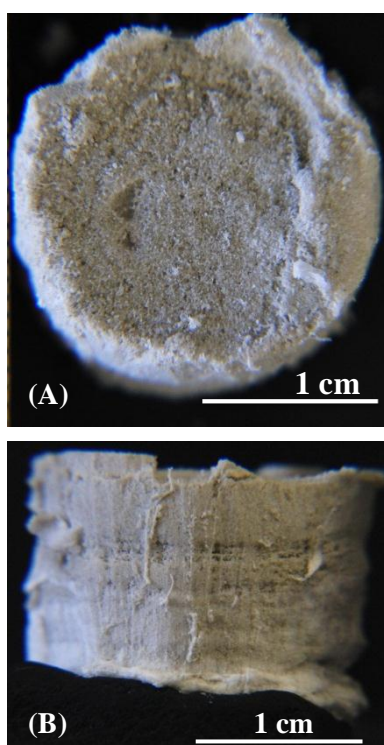


Fig. 19 – (A) Vista superior de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10 ml/h; (B) Vista frontal de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10 ml/h. Veículo de congelamento: canfeno.

O corte longitudinal visível na figura 20 evidencia a formação de poros contínuos e paralelos ao longo de toda a amostra. A direção dos poros é perpendicular à frente de solidificação, como esperado. Com esta informação é possível afirmar que o gradiente térmico criado durante o arrefecimento cumpriu os requisitos para que as micro-esferas ocas sejam capturadas entre os cristais do canfeno.

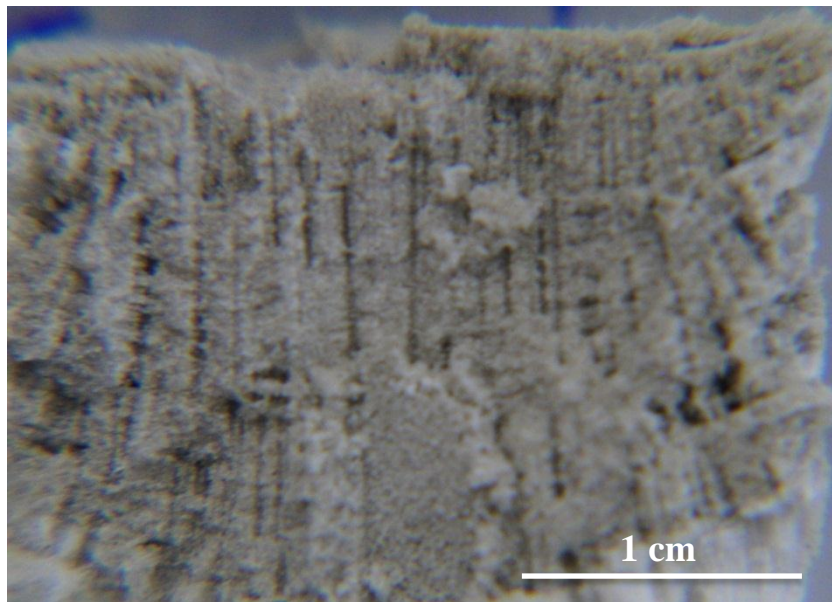


Fig. 20 - Corte longitudinal de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10ml/h. Veículo de congelamento: Canfeno.

A amostra preparada com a solução de PVA em água encontrava-se muito densa e, não é visível qualquer tipo de porosidade, como se pode observar na figura 21.

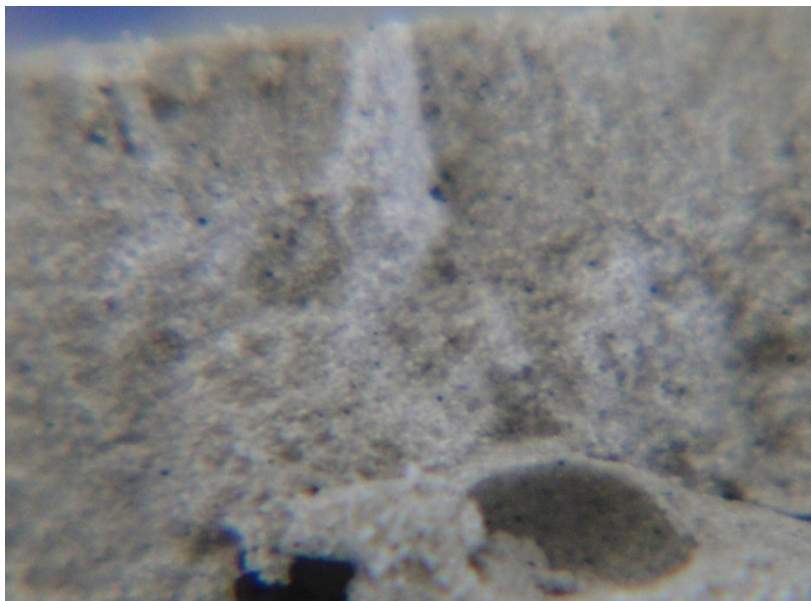


Fig. 21 - Corte longitudinal de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 40ml/h. Veículo de congelamento: água.

Para espumas produzidas com diferentes fluxos (10 e 12 ml/h), figura 22 e 23 respectivamente, não foi possível verificar a influência deste parâmetro na estrutura final uma vez que as espumas produzidas apresentavam uma grande densidade de esferas. Contudo, foi possível visualizar poros longitudinais contínuos ao longo de ambas as amostras e, perpendicular à frente de solidificação. O reduzido número de canais está relacionado com o elevado teor de micro-esferas ocas. Quanto maior for a concentração de cerâmico, menor será a quantidade de canfeno, o que implica uma redução na quantidade de cristais formados, este resultado vai de encontro com o trabalho de Deville.(Deville *et al.*, 2007) Crê-se que este efeito seja aumentado com o facto de estas partículas compactarem bastante junto a uma interface, diminuindo assim a quantidade de meio líquido envolvente.

Na figura 22 é ainda evidenciada a elevada concentração de polímero. Koh *et al* verificaram a influência da concentração de PS numa suspensão com canfeno. O aumento da concentração de polímero levou a uma alteração na morfologia dos poros, que passaram de poros interconectados a poros mais alongados e com menor interconectividade.(Koh *et al.*, 2006) No entanto, não é possível determinar se este efeito se sobrepõe ao elevado volume de sólidos.

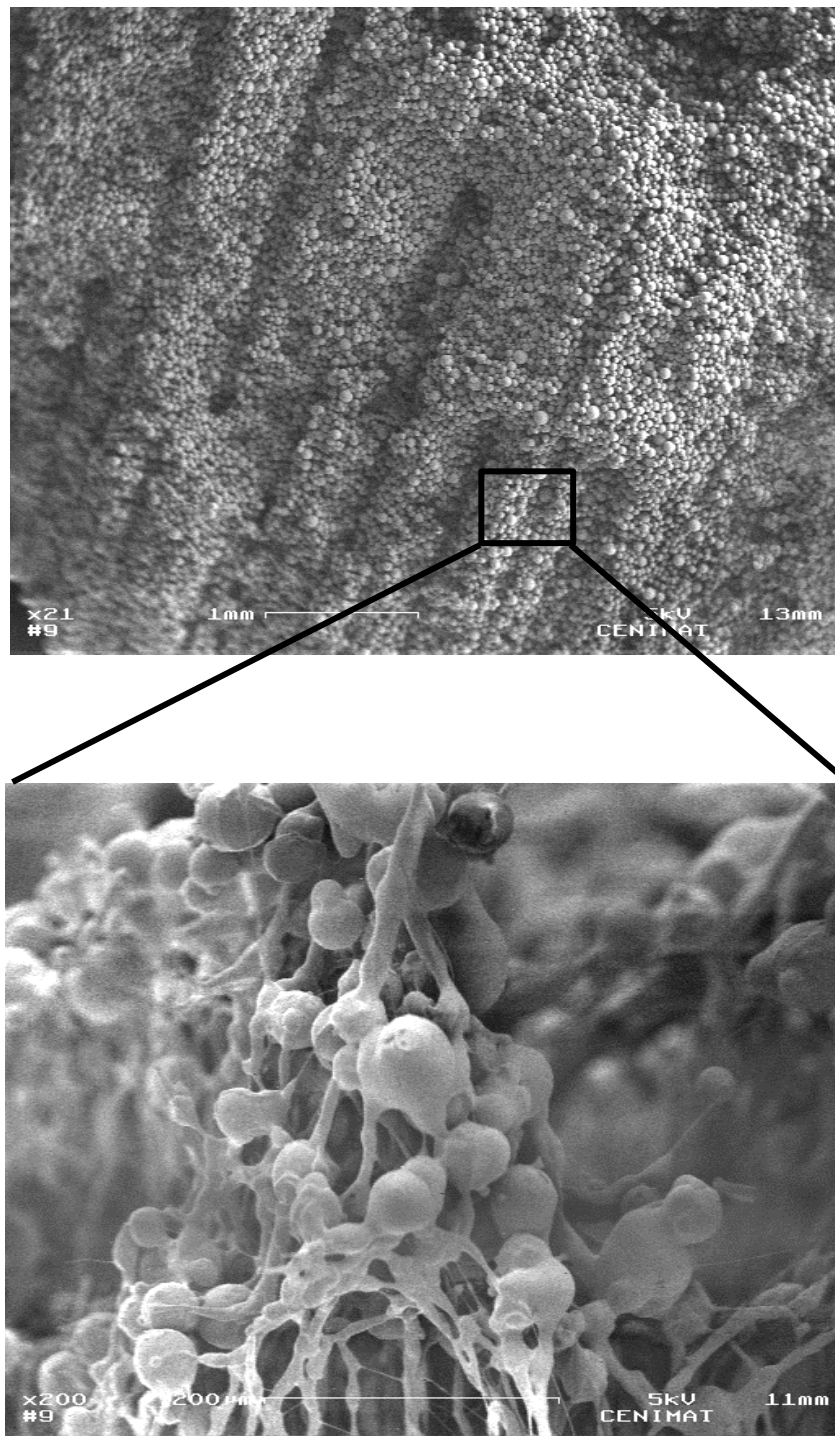


Fig. 22 - Imagem de SEM de um corte longitudinal de espuma cerâmica produzida com um fluxo de 10 ml/h. A frente de solidificação iniciou-se no topo da amostra. Vículo de congelamento: canfeno.

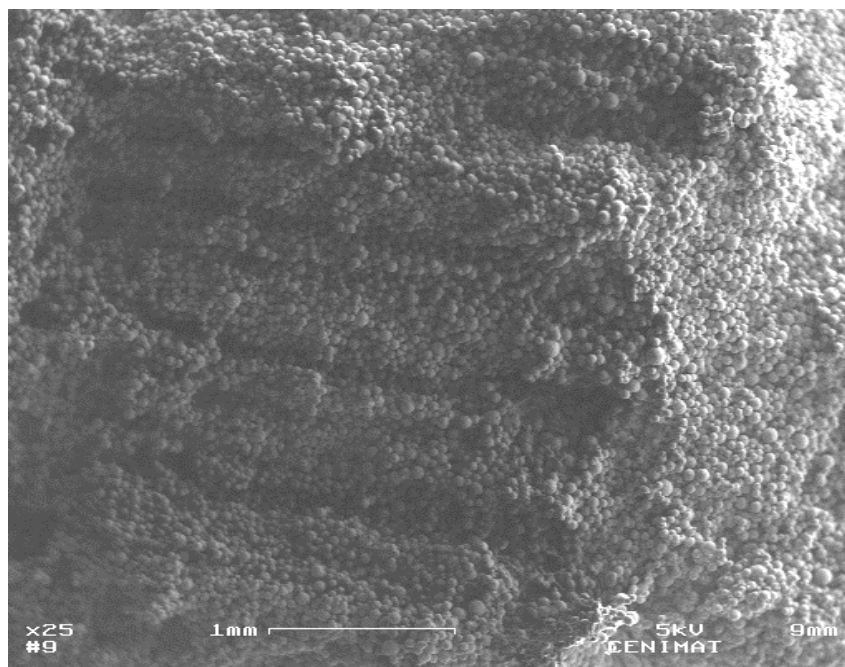


Fig. 23 - Imagem de SEM de um corte longitudinal de espuma cerâmica produzida com um fluxo de 12 ml/h. A frente de solidificação iniciou-se na margem direita da imagem. Veículo de congelamento: canfeno.

A amostra produzida com a solução de PVA em água não apresentava qualquer tipo de porosidade. A amostra também continha elevado volume de sólidos como as amostras produzidas com a solução de canfeno/PS e elevada concentração de polímero foi constatada em diferentes zonas da amostra, como se pode analisar na figura 24.

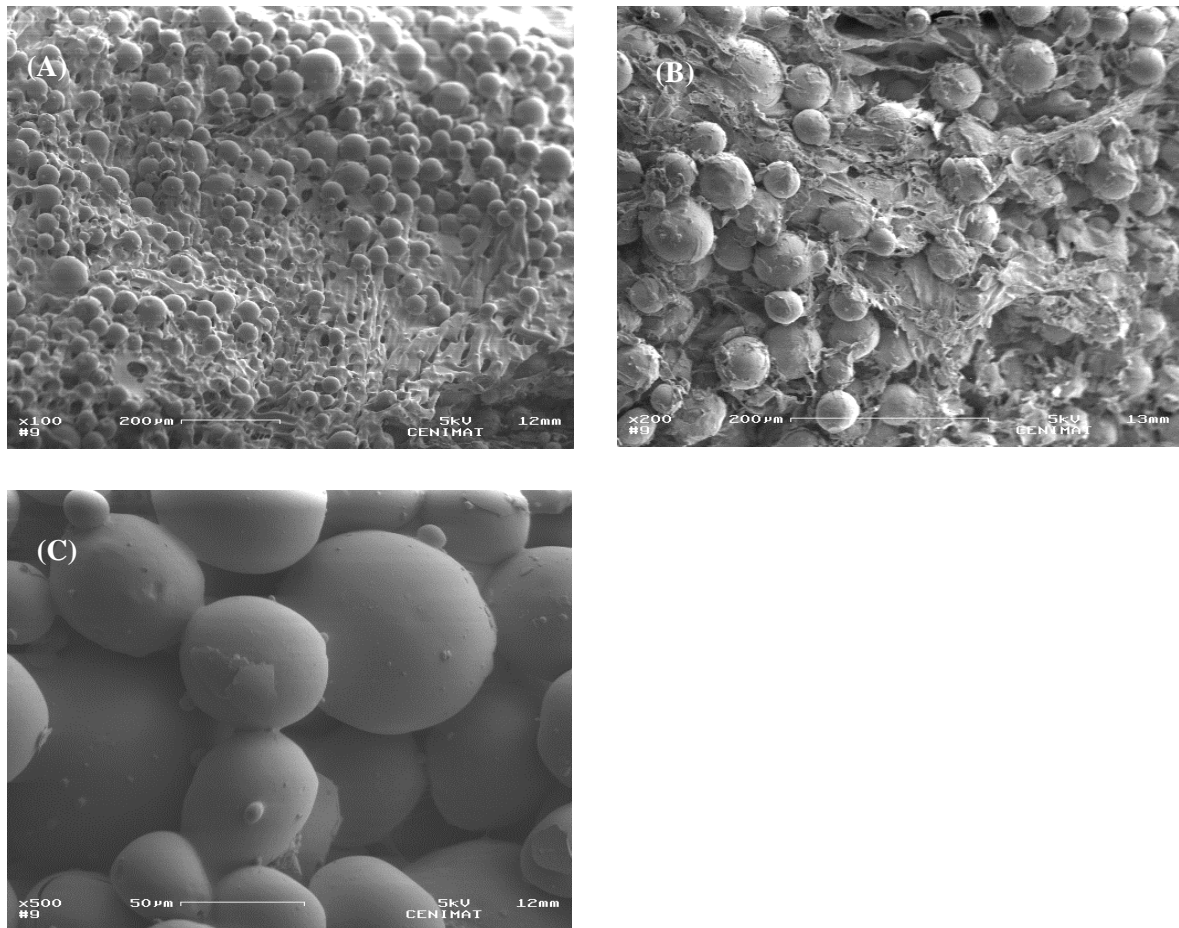


Fig. 24 - Imagem de SEM de uma espuma cerâmica produzida com um fluxo de 40ml/h. Veículo de congelamento: Água. (A) Ampliação x100; (B) Ampliação x200; (C) Ampliação x500.

6. Conclusão

Apesar de não terem sido produzidas espumas cerâmicas com gradiente de densidades, foi atingido o objectivo de validação de conceito desta nova abordagem desenvolvida para o processamento de cerâmicos pela técnica de *freeze-casting*.

O protótipo desenvolvido mostrou potencial para a produção de espumas cerâmicas com gradientes de densidades. Permite gerar um perfil térmico bem definido e com uma amplitude de temperaturas elevada. As espumas produzidas, com canfeno como veículo de congelamento, apresentavam alguns canais longitudinais, uma rede de poros abertos em simultâneo com os poros fechados correspondentes ao cerne das partículas cerâmicas.

No entanto, o baixo grau de porosidade aberta e de canais formados está associado à forma como as partículas são injectadas no sistema, sendo este um dos parâmetros cruciais a ser melhorado.

O protótipo desenvolvido apenas cumpriu o seu objectivo quando utilizámos o canfeno como veículo de congelamento, contudo, tendo em conta a literatura crê-se que com um estudo mais aprofundado dos vários parâmetros do sistema seja possível processar suspensões à base de água.

7. Perspectivas Futuras

Uma vez que este projecto se iniciou com o presente trabalho, o protótipo pode vir a ser desenvolvido nos seus variados constituintes. Como mencionado acima, a forma como as partículas são injectadas não é a adequada para a produção de estrutura porosas. É necessário desenvolver um sistema de injeção que forme um plano de esferas paralelo à frente de solidificação.

Ao sistema de criação de gradientes térmicos (*cold-finger* e base) poderão ser acopladas resistências térmicas que permitam regular a temperatura e a taxa de calor transmitida ao sistema, aumentando assim a versatilidade em termos de gradientes térmicos que se podem criar.

O desenvolvimento de um sistema de arrefecimento radial seria uma nova abordagem para a criação de gradientes radiais em vez dos gradientes longitudinais que este sistema poderá gerar.

Uma vez que a velocidade de ascensão das partículas está relacionada com o seu raio, seria interessante estudar a influência deste parâmetro nas estruturas finais, nomeadamente, grau de porosidade e propriedades mecânicas.

Apesar de o sistema ter sido desenvolvido para o processamento de cerâmicos, a sua versatilidade em termos de tipos de materiais que podem ser processados por este, poderá abrir novos horizontes nos materiais utilizados para a produção de espumas, como por exemplo esferas de PCL.

8. Bibliografia

- Asthana, R., & Tewari, S. N. (1993). Review The engulfment of foreign particles by a freezing interface. *Journal of Materials Science*, 28, 5414-5425.
- Deville, S. (2008). Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Advanced Engineering Materials*, 10(3), 155-169. doi:10.1002/adem.200700270
- Deville, S. (2010). Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities. *Materials*, 3(3), 1913-1927. doi:10.3390/ma3031913
- Deville, S., Saiz, E., & Tomsia, A. P. (2007). Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, 55(6), 1965-1974. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.003
- Enderl, J. D., & Bronzino, J. D. (2012). *Introduction to Biomedical Engineering*.
- Gibson, L. J., Ashby, M. F., & Harley, B. A. (2010a). *Cellular Materials in Nature and Medicine* (1st ed., pp.5,10, 126). Cambridge University Press.
- Hong, C., Du, J., Liang, J., Zhang, X., & Han, J. (2011). Functionally graded porous ceramics with dense surface layer produced by freeze-casting. *Ceramics International*, 37(8), 3717-3722. doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.119
- Hu, L., Wang, C.-an, Huang, Y., Sun, C., Lu, S., & Hu, Z. (2010). Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(16), 3389-3396. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.032
- Jones, J. R., & Hench, L. L. (2003). Regeneration of trabecular bone using porous ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(4-5), 301-307. doi:10.1016/j.cossms.2003.09.012
- Kane, J. W., & Sternheim, M. M. (1980). *Physics* (p. 257). Amherst, Massachusetts.
- Koh, Y.-H., Lee, E.-J., Yoon, B.-H., Song, J.-H., Kim, H.-E., & Kim, H.-W. (2006). Effect of Polystyrene Addition on Freeze Casting of Ceramic/Camphene Slurry for Ultra-High Porosity Ceramics with Aligned Pore Channels. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12), 3646-3653. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01311.x
- Lee, J., Cuddihy, M. J., & Kotov, N. A. (2008). Tree-Dimensional Cell Culture Matrices: State of the Art. *Tissue Engineering: Part B*, 14(1).
- Macchetta, A., Turner, I. G., & Bowen, C. R. (2009). Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method. *Acta biomaterialia*, 5(4), 1319-27. Acta Materialia Inc. doi:10.1016/j.actbio.2008.11.009

Rho, J. Y., Kuhn-Spearing, L., & Zioupos, P. (1998). Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical engineering & physics*, 20(2), 92-102. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21885114>

Thomsen, P., Lindahl, A., Hubbell, J., Williams, D., Cancedda, R., Bruijn, J. de, & Sohier, J. (Eds.). (2008). *Tissue engineering* (pp. 414-423, 426, 433-436).

Apêndice



PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

RELATÓRIO FINAL

Relatório de Execução Material

REFERÊNCIA DO PROJECTO Nº POCI/CTM/56395/2004

RELATÓRIO REFERENTE À I FASE



RESUMO DOS TRABALHOS DESENVOLVIDOS

No decorrer do período em análise, a actividade desenvolvida no âmbito do projecto incidiu nos seguintes aspectos:

- 1 – Pesquisa bibliográfica
- 2 – Caracterização de materiais de partida
- 3 – Avaliação das características de molhabilidade do sistema metal/cerâmico
- 4 – Produção de compósitos sintácticos convencionais (SMMC) por fundição com agitação
- 5 – Produção de compósitos sintácticos com gradiente funcional de propriedades (SFGMMC)
- 6 – Caracterização estrutural de SFGMMCs
- 7 – Modelação
- 8 – Estudo do comportamento de SFGMMCs em condições de desgaste, corrosão e tribocorrosão
- 9 – Organização de conferências e estabelecimento de colaborações
- 10 – Difusão de resultados

1 – Pesquisa bibliográfica

Durante todo o período de funcionamento do projecto tem vindo a ser efectuado um esforço constante de monitorização da literatura científica, no sentido de manter actualizados os conhecimentos dos membros da equipa, em especial no que se refere ao processamento, comportamento (propriedades mecânicas, resistências ao desgaste e à corrosão, tribocorrosão) e caracterização de compósitos sintácticos convencionais e compósitos sintácticos com gradiente funcional de propriedades (SFGMMCs).

2 – Caracterização de materiais de partida

A caracterização da liga de alumínio adoptada como matriz dos compósitos produzidos não foi considerada no âmbito do projecto, uma vez que a mesma (uma liga Al-7Si-0.3Mg) era já conhecida de trabalhos anteriores da equipa.

Relativamente aos reforços cerâmicos, foram caracterizados, de acordo com o esquema apresentado na figura 1, três lotes distintos de microesferas cerâmicas ocas de parede fina, adquiridas à 3M e designados por G-3125, G-3150 e G-3500.

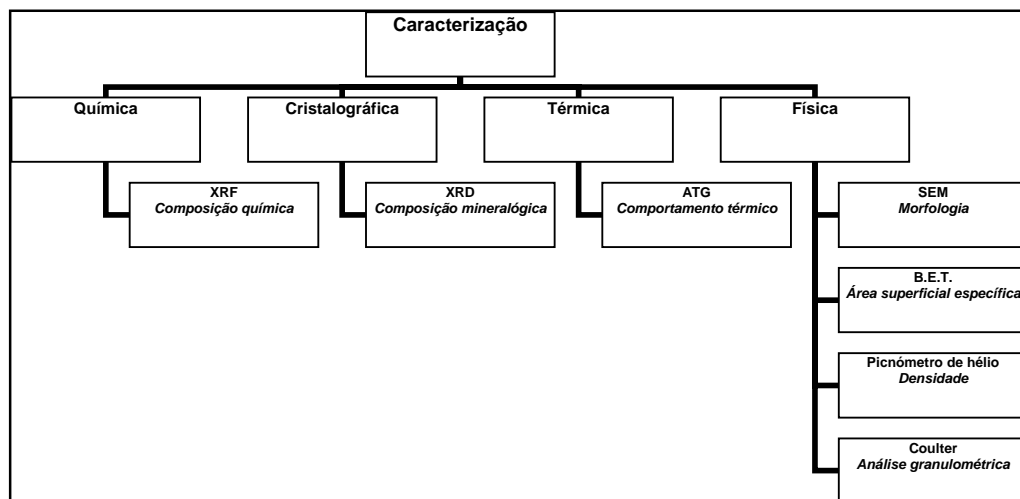


Figura 1 - Técnicas utilizadas e parâmetros avaliados.

2.1 – Caracterização química



A análise química quantitativa das microesferas foi realizada num espectrómetro de fluorescência de raios-X (XRF) no Laboratório de Análises Químicas da TecMinho (Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Guimarães).

Apresenta-se na tabela 1, a composição química das microesferas, em termos do seu teor de óxidos, determinada por essa técnica.

Tabela 1 – Composição química das microesferas.

Óxidos	Microesferas cerâmicas ocas (% peso)		
	G-3125	G-3150	G-3500
SiO ₂	57.79	56.23	61.11
Al ₂ O ₃	30.27	33.01	28.04
K ₂ O	2.53	3.61	2.20
Fe ₂ O ₃	3.89	3.24	3.47
TiO ₂	1.02	1.24	0.90
Na ₂ O	0.56	0.18	0.80
CaO	0.70	0.43	1.03
MgO	1.23	1.27	1.31
Total	97.99	99.21	98.86
Outros elementos*	2.01	0.79	1.14

Como indicado na tabela 1, os óxidos SiO₂ e Al₂O₃ são os principais constituintes das microesferas, somando mais de 88% em peso em cada lote.

2.2 – Caracterização cristalográfica

A caracterização cristalográfica qualitativa foi realizada por difracção de raios-X (XRD). Este estudo foi realizado no CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL).

Os resultados de XRD são apresentados na figura 2. Ambos os lotes apresentam difractogramas semelhantes, com uma banda larga entre 15 e 30° (2θ) que pode ser atribuída à presença de material amorfo. A composição mineralógica das microesferas é constituída por mulite.



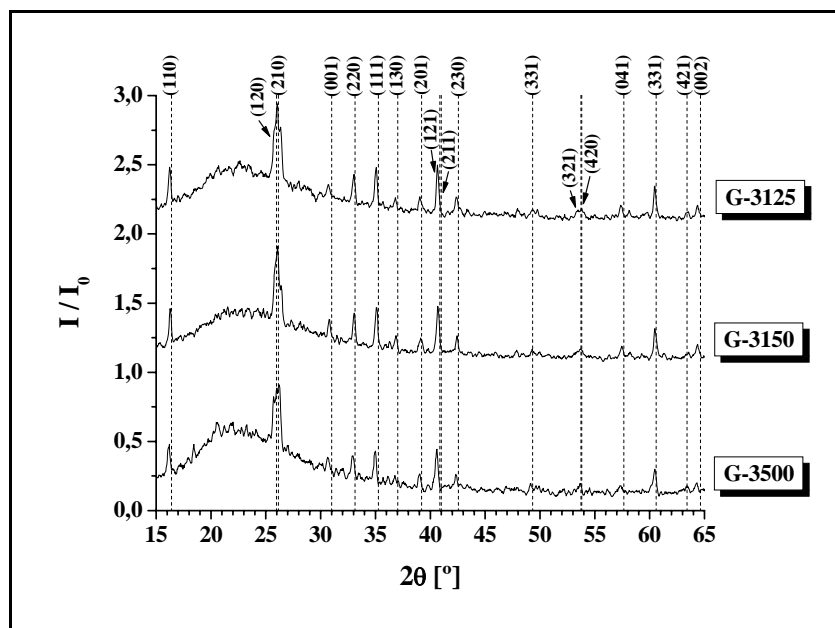


Figura 2 – Difractograma de raios-X das microesferas.

2.3 – Caracterização térmica

O comportamento térmico dos reforços foi estudado através dos métodos de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e de termogravimetria (TGA). A análise térmica foi realizada num analisador simultâneo DSC-TGA, do Laboratório de Análises Químicas da TecMinho.

A figura 3 apresenta as curvas de DSC-TGA.

A curva de DSC do lote G-3125 indica que o fluxo de calor diminui desde a temperatura ambiente até cerca de 900 °C, atingindo o valor de -5,3 W/g, aumentando de seguida até 3,3 W/g (1200 °C). Durante o arrefecimento, a curva exhibe o trajecto contrário, porém com um mínimo de -4,1 W/g. A curva de TGA desta amostra indica perda de massa durante o aquecimento, com dois patamares significativos: 0,475 % entre 285 e 590 °C; e 0,094 % aos 793 °C. Durante o arrefecimento, depois de uma perda de massa de 0,345% entre 1200 a 678°C, há um ganho de massa a 678°C de 0,134%, evoluindo depois com perda de massa até ao final do ensaio.

A curva de DSC do lote G-3500 também apresenta valores mínimos do fluxo de calor perto dos 900°C, com valores de -1,9 e -4,1 W/g durante o aquecimento e arrefecimento, respectivamente. A curva de TGA durante o aquecimento até 1200°C apresenta uma perda de massa entre os 230 e 540 °C de 2,681% e entre 540 e 1200°C de 0,181%.

Não foi possível obter resultados representativos para o lote G-3150.



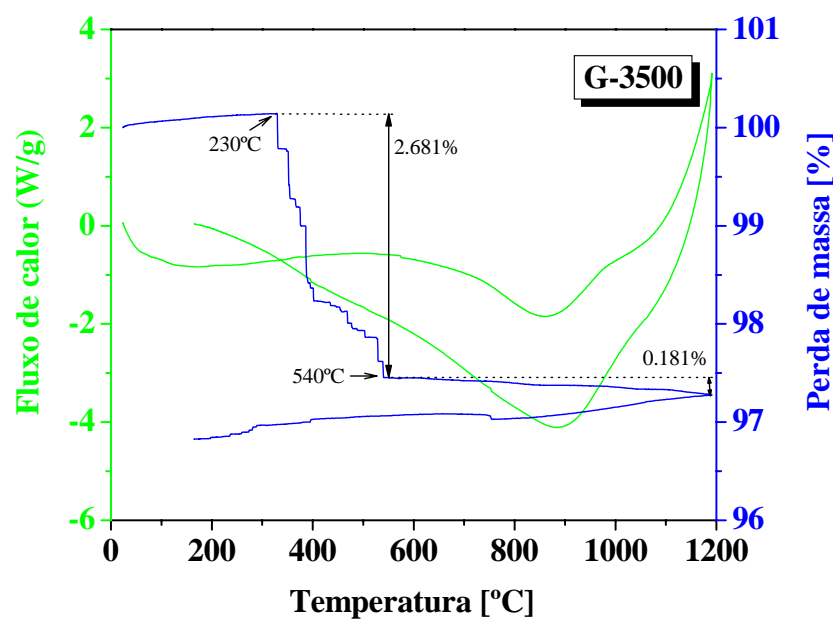
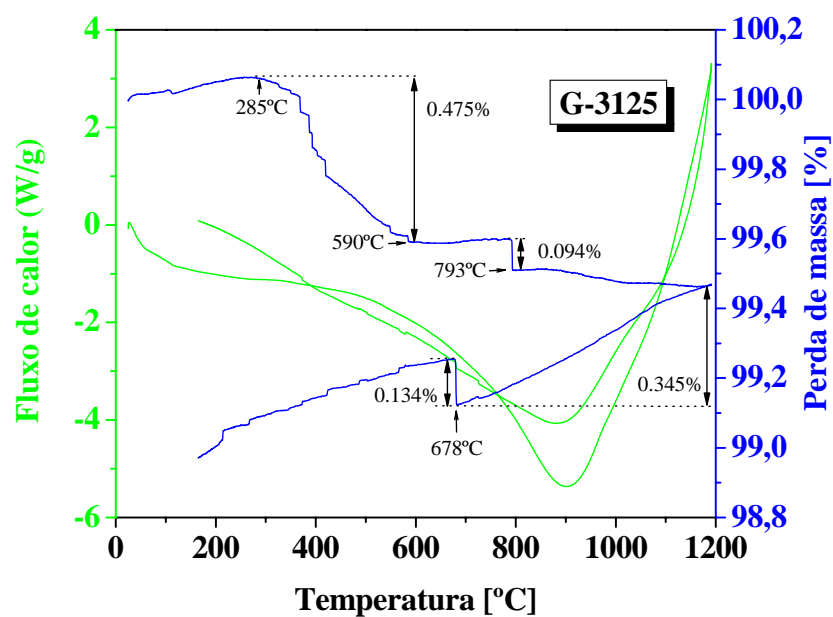


Figura 3 – Curvas de análise térmica das microesferas.

2.4. Caracterização física

Macroscopicamente, as microesferas apresentam-se sob a forma de um pó fino de cor cinzenta.

A morfologia das microesferas foi observada por SEM no CENIMAT – FCT/UNL, mediante recobrimento por ouro.



Na figura 4 apresentam-se as morfologias das microesferas. Cada lote apresenta microesferas com larga distribuição de tamanhos, porém o lote G-3500 exibe microesferas com tamanhos mais discrepantes. Ambos os lotes apresentam microesferas com paredes porosas.

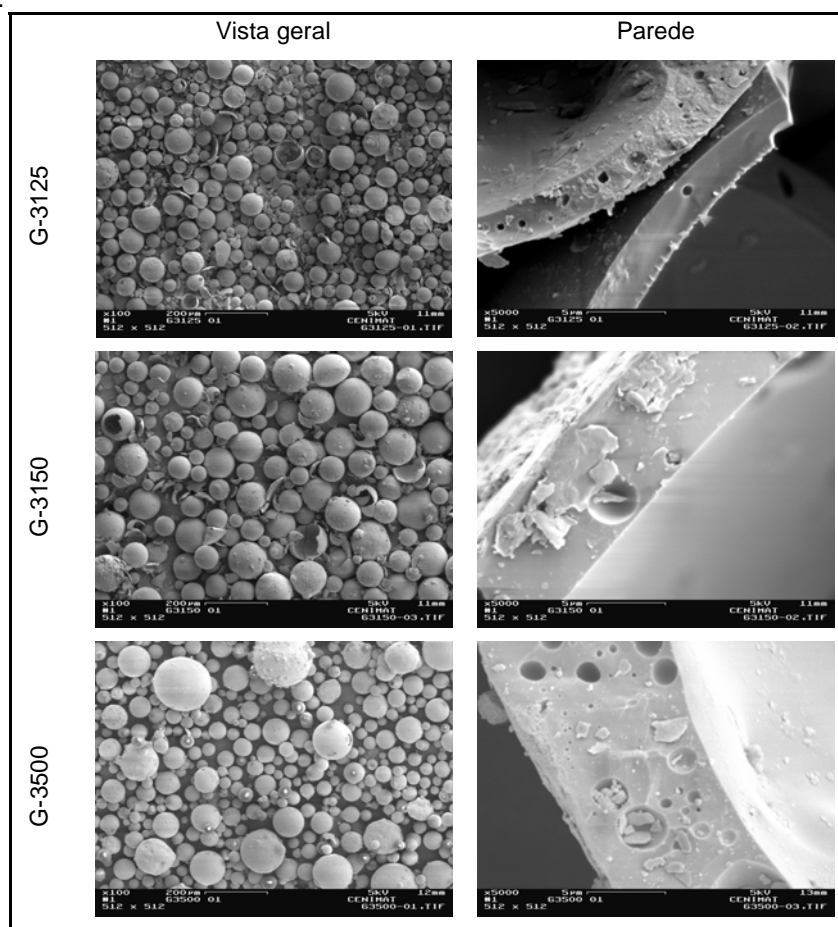


Figura 4 – Micrografias das microesferas.

A avaliação da distribuição do tamanho de partícula das microesferas foi realizada mediante o princípio da difracção laser, num equipamento pertencente ao Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

As curvas de distribuição de tamanho de microesferas representado na figura 5 mostram uma distribuição ampla (também verificada anteriormente nas micrografias de SEM), com partículas variando entre 10 e 150 μm . Isto deve-se ao facto de que cada lote ser composto não apenas por microesferas intactas de vários tamanhos, mas igualmente por fragmentos de microesferas.



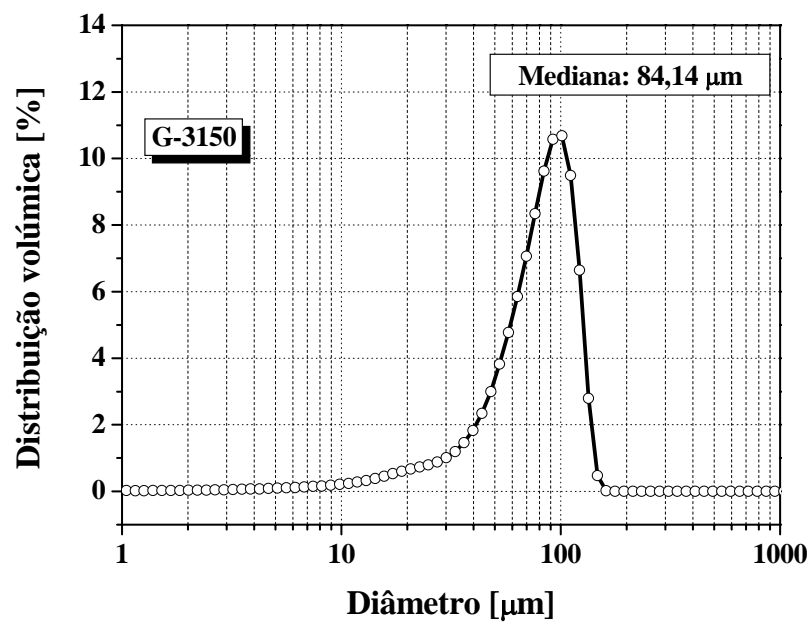
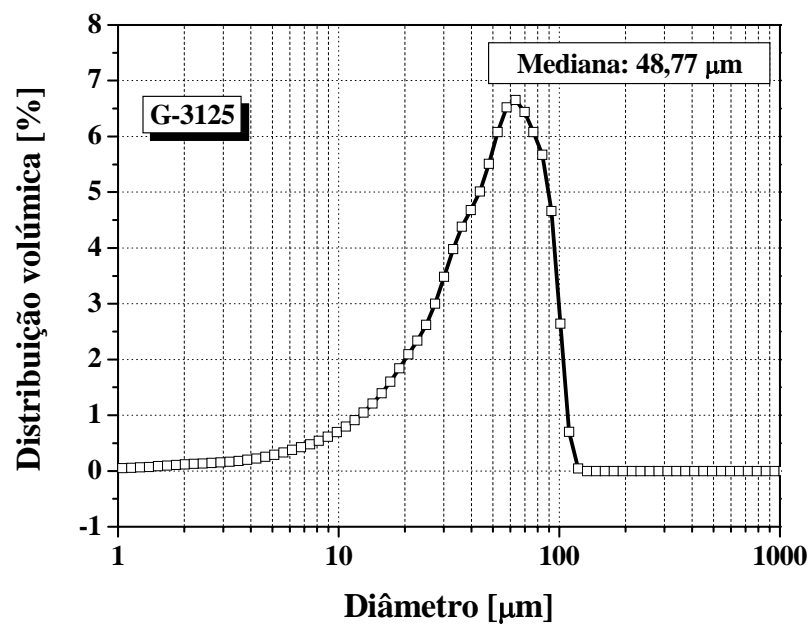


Figura 5 – Curvas de distribuição granulométrica.



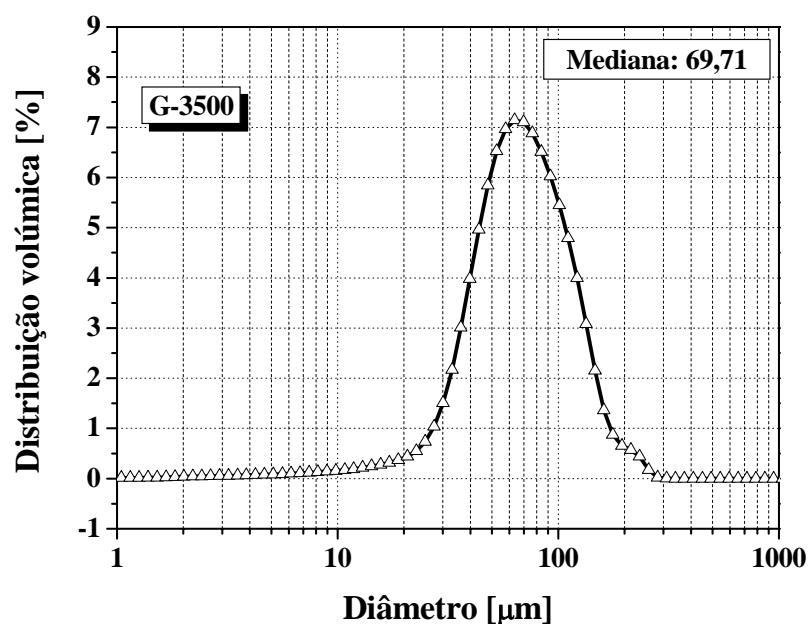


Figura 5 (cont.) – Curvas de distribuição granulométrica.

A área superficial específica – área da superfície de uma partícula sólida por unidade de massa – foi determinada pelo método B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) [1]. Os ensaios foram realizados num equipamento pertencente ao Departamento de Química da FCT/UNL.

Para determinar a densidade das microesferas foi utilizado um picnómetro de hélio [1]. Os ensaios foram efectuados no Departamento de Ciência dos Materiais da FCT/UNL.

A tabela 2 apresenta algumas características físicas das microesferas, nomeadamente, densidade, área superficial específica e tamanho médio de partícula.

Tabela 2 – Propriedades físicas das microesferas.

LOTE	Densidade [g.cm^{-3}]	Área superficial específica [m^2g^{-1}]	Tamanho médio de partícula [μm]
G-3125	0.8248	0.83	49.91
G-3150	0.7491	0.92	80.82
G-3500	0.7234	1.14	77.33

Os baixos valores de densidade das microesferas podem ser considerados como um factor benéfico do ponto de vista da redução de densidade dos MMS e FGMS.

Verifica-se que o lote que apresenta maior densidade é o de menor área superficial específica.

2.5 – Conclusões parcelares

As microesferas são quimicamente constituídas por SiO_2 e Al_2O_3 . Do ponto de vista mineralógico, estes materiais são constituídos por uma fase amorfa e pela fase mulite. Apresentam também uma larga distribuição de tamanhos, variando entre 10 e 150 μm ,



com densidades próximas de $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Face aos resultados obtidos, optou-se por excluir o lote G-3500 como reforço dos MMCs e FGMMCs.

3 – Avaliação das características de molhabilidade do sistema metal/cerâmico

Foram efectuados ensaios de molhabilidade das microesferas cerâmicas por diferentes ligas de alumínio a usar como matriz dos compósitos que se pretendem produzir. As ligas ensaiadas foram a liga Al 7Si 0,3Mg (A356), Al 9Si 0,2 Mg (A380) e Al 10 Si 4,5 Cu 2 Mg. Os ensaios foram realizados com recurso a um forno para ensaios de molhabilidade pertencente ao CIICS – Centro de Investigação em Interfaces e Comportamento de Superfícies (Universidade do Minho, Guimarães) e consistiram na análise da profundidade de penetração de gotas da liga em causa depositadas sobre pastilhas previamente prensadas constituídas pelo cerâmico cuja afinidade com a liga se pretendia averiguar, de acordo com um método anteriormente desenvolvido naquele centro [2].

O ciclo térmico adoptado consta da Figura 6.

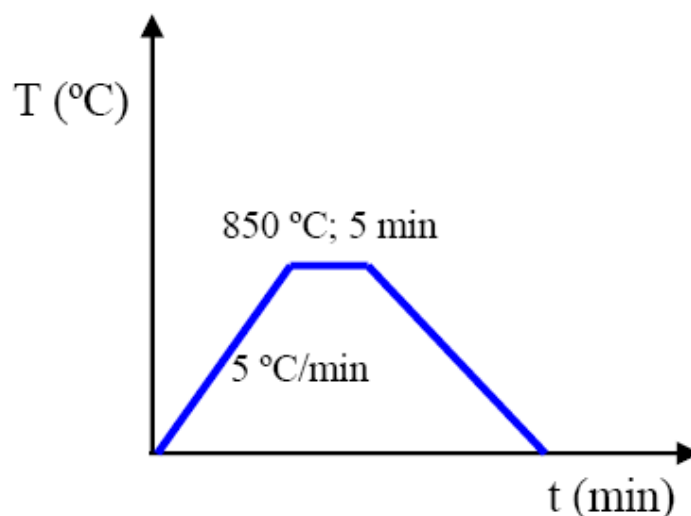


Figura 6 – Ciclo térmico adoptado nos ensaios de molhabilidade.

A figura 7 exemplifica, para o caso da molhagem de partículas do lote G-3125 pela liga A380, o aspecto da amostra no final do ensaio.

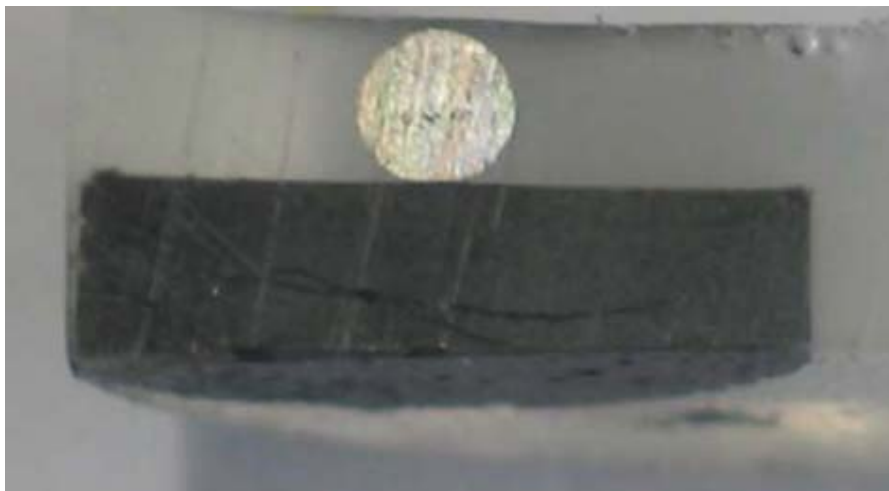


Figura 7 – Aspecto final da pastilha cerâmica e da quantidade de metal adicionado, no caso do par G-3125/A380.

